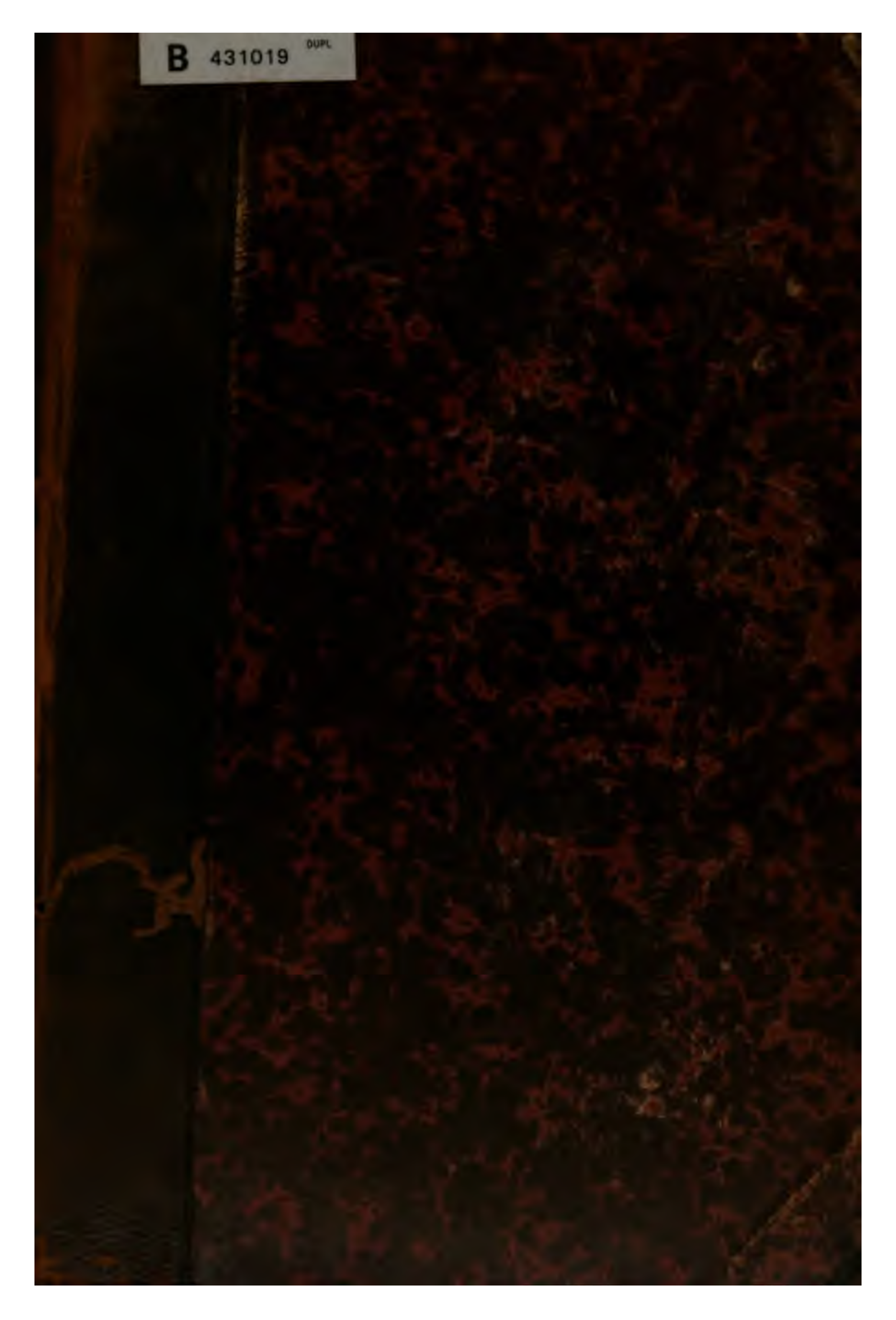
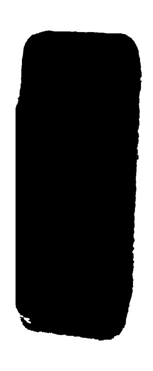
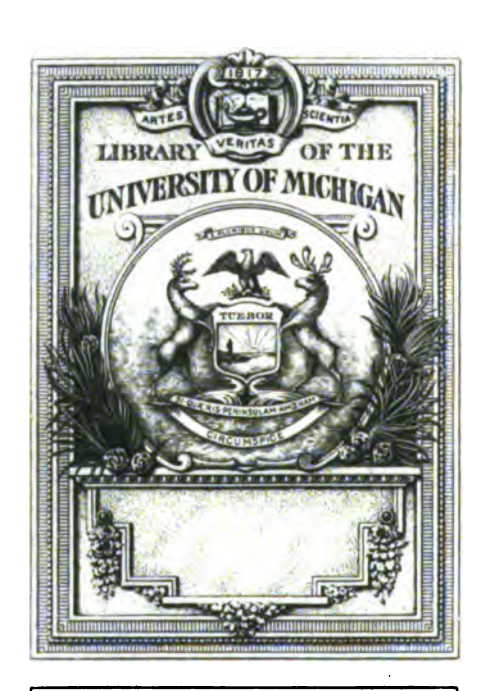
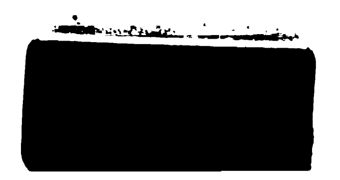
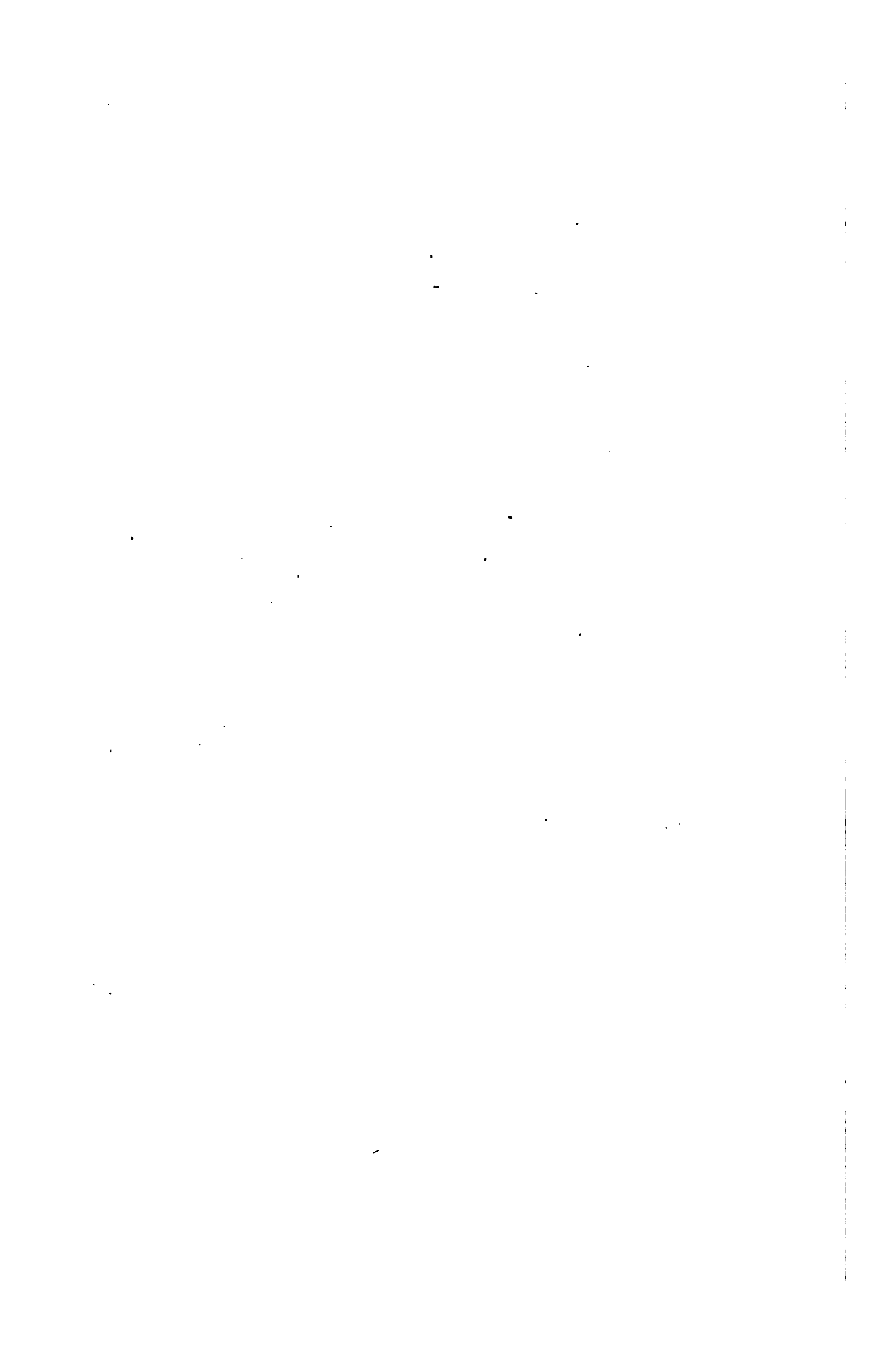



B 431019
DUPL




1817
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE





BRUNO KERL,

METALLURGISCHE PROBIRKUNST.

METALLURGISCHE PROBIRKUNST.

AUSFÜHRLICHE ANLEITUNG

ZUR

DOKIMASTISCHEN UNTERSUCHUNG VON ERZEN, HÜTTEN- UND ANDEREN KUNSTPRODUCTEN AUF TROCKENEM UND NASSEM WEGE.

VON

BRUNO KERL,

PROFESSOR AN DER KÖNIGLICHEN BERGAKADEMIE, MITGLIEDE DER KÖNIGLICH PREUSSISCHEN TECHNISCHEN DEPUTATION FÜR GEWERBE UND DES KAISERLICHEN PATENTAMTES IN BERLIN.

ZWEITE

VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

MIT 8 LITHOGRAPHIRTEN TAFELN UND 98 HOLZSCHNITTEN IM TEXTE.

LEIPZIG.

VERLAG VON ARTHUR FELIX.

1882.

Inhaltsverzeichniss.

Einleitung.

Allgemeiner Theil der metallurgischen Probirkunst.

I. Abschnitt.

Operationen des Probirers.

1. Capitel.

Mechanische Arbeiten des Probirers.

A. Probenehmen und Zurichten des Probirgutes.

B. Einwägen des Probirgutes und Auswägen der Könige u. s. w.

C. Beschicken des Probirgutes.

2. Capitel.

Chemische Arbeiten des Probirers.

A. Chemische Operationen auf trockenem Wege.

B. Chemische Operationen auf nassem Wege.

II. Abschnitt.

Apparate zur Wärmeerzeugung.

1. Capitel.

Vorrichtungen zur Erzeugung höherer Temperaturen (Probiröfen).

A. Muffelöfen.

B. Zug- und Windöfen.

B. Probirgefässe aus Kalk, Magnesia, Thonerde oder Kohle.

C. Probirgefässe aus Eisen.

D. Probirgefässe aus Knochenmehl, Aescher u. s. w. (Kapellen).

2. Capitel.

Probirgefässe für nasse Proben.

IV. Abschnitt.

Instrumente und Geräthschaften.

V. Abschnitt.

Probirreagentien.

1. Capitel.

Reagentien auf trockenem Wege.

2. Capitel.

Reagentien auf nassem Wege.

A. Reagentien zu gewichtsanalytischen Proben.

B. Reagentien zu maassanalytischen Proben.

Specieller Theil der metallurgischen Probirkunst.

I. Blei.

I. Theil. Trockene Proben.

I. Abschnitt.

Geschwefelte Erze und Producte.

1. Capitel.

Geschwefelte Substanzen ohne wesentliche Mengen fremder Schwefelmetalle.

2. Capitel.

Geschwefelte Substanzen mit einem grösseren Gehalte an fremden Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen.

II. Abschnitt.

Oxydirte Erze und Producte.

III. Abschnitt.

Bleilegirungen.

II. Theil. Nasse Bleiproben.

II. Kupfer.

I. Abschnitt.

Trockene Proben.

1. Capitel.

Deutsche Kupferprobe.

2. Capitel.

Englische oder cornische Kupferprobe.

3. Capitel.

Probeschmelzen im Grossen.

II. Abschnitt.

Nasse Proben.

1. Capitel.

Gewichtsanalytische Proben.

2. Capitel.

Volumetrische Proben.

3. Capitel.

Colorimetrische Proben.

III. Nickel.

1. Capitel.

Plattner's trockene Probe.

2. Capitel.

Nasse Proben.

IV. Silber.

I. Abschnitt.

Proben für nichtlegirte Substanzen.

1. Capitel.

Trockene Proben.

2. Capitel.

Nasse Proben.

II. Abschnitt.

Proben für silberhaltige Legirungen.

1. Capitel.

Trockene Proben.

2. Capitel.

Nasse Proben.

A. Maassanalytische Proben.

B. Gewichtsanalytische Proben.

V. Gold.

I. Abschnitt.

Goldhaltige nichtlegirte Substanzen.

1. Capitel.

Mechanische Goldprobe durch Verwaschen.

2. Capitel.

Trockene Proben.

3. Capitel.

Combinirte trockene und nasse Proben.

II. Abschnitt.

Goldhaltige Legirungen.

1. Capitel.

Legirungen von Gold und Silber oder von Gold, Silber und Kupfer.

2. Capitel.

Sonstige Goldlegirungen.

VI. Platin.

1. Capitel.

Proben für Platinerze.

2. Capitel.

Proben für Platinlegirungen.

VII. Eisen.

1. Capitel.

Trockene Eisenproben.

2. Capitel.

Nasse Eisenproben.

A. Gewichtsanalytische Proben.

B. Maassanalytische Proben.

3. Capitel.

Untersuchungsmethoden für Eisencarburete.

VIII. Kobalt.

1. Capitel.

Proben auf Kobaltoxydul.

2. Capitel.

Proben auf Blaufarbenglas oder Smalte.

IX. Zink.

1. Capitel.

Trockene Proben.

2. Capitel.

Nasse Proben.

X. Zinn.

1. Capitel.

Trockene oder combinirte trockene und nasse Proben.

2. Capitel.

Nasse Proben.

XI. Wismuth.

1. Capitel.

Trockene Proben.

2. Capitel.

Nasse Proben.

XII. Quecksilber.

1. Capitel.

Trockene Proben.

2. Capitel.

Nasse Proben.

XIII. Antimon.

1. Capitel.

Proben auf Antimonium crudum.

2. Capitel.

Proben auf metallisches Antimon.

A. Trockene Proben.

B. Nasse Proben.

XIV. Arsen.

XV. Schwefel.

XVI. Mangan.

1. Capitel.

Braunsteinproben.

A. Gewichtsanalytische Braunsteinproben.

B. Maassanalytische Braunsteinproben.

2. Capitel.

Manganbestimmung in eisenhaltigen Producten.

XVII. Chrom.

XVIII. Uran.

XIX. Brennmaterialien.

1. Capitel.
Feste Brennmaterialien.

2. Capitel.
Untersuchung der Rauchgase.

XX. Alaunproben.

Anhang.

A. Tabellarische Uebersichten.

B. Beispiele für Betriebsproben auf verschiedenen Hütten.

C. Ergänzung von Probirmethoden.

Verzeichniss der Holzschnitte.

Verzeichniss der Figurentafeln.

Taf. I, Fig. 1—18a.

Taf. II, Fig. 19—26.

Taf. III, Fig. 27—40.

Taf. IV, Fig. 41—60.

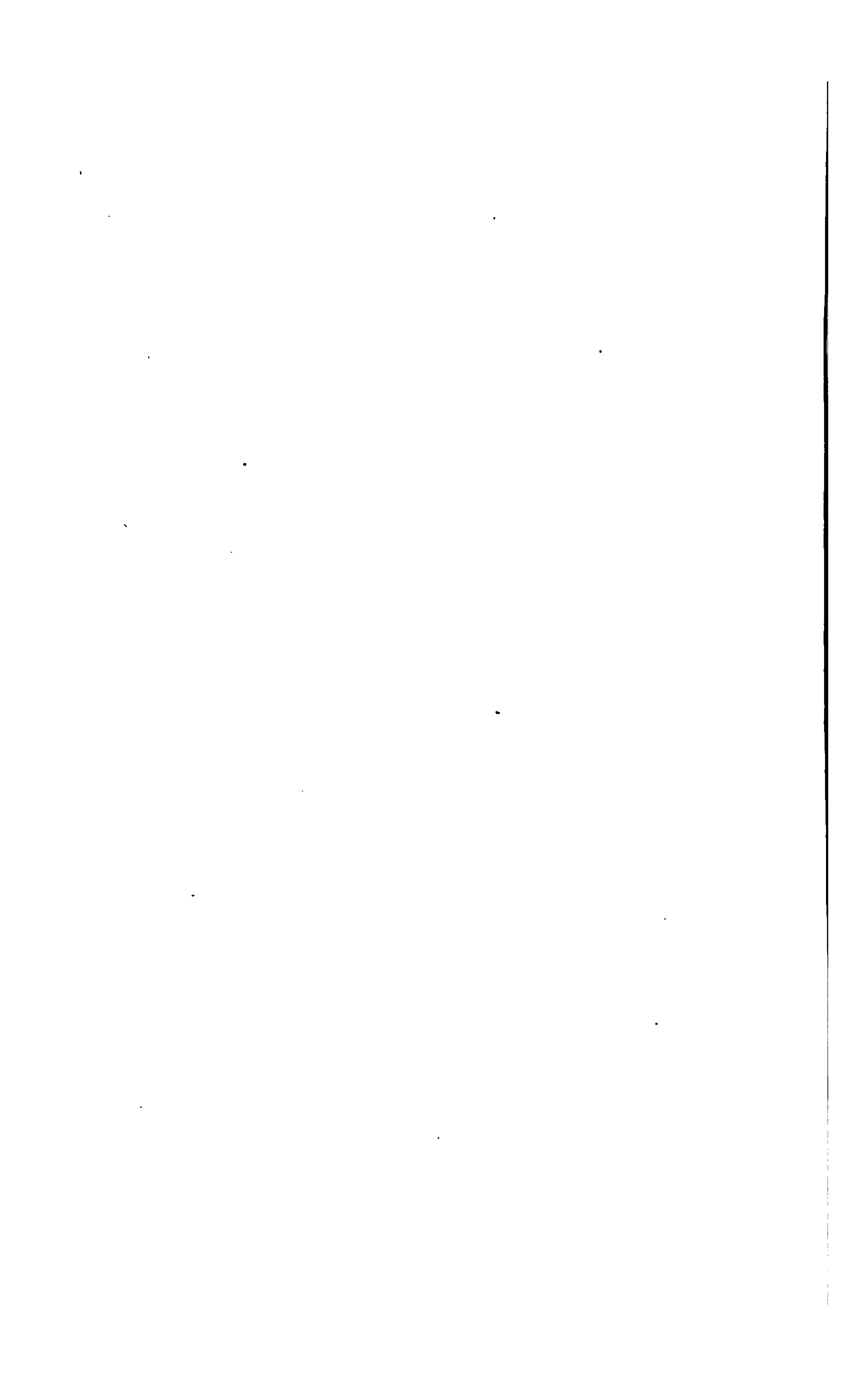
Taf. V, Fig. 61—69.

Taf. VI, Fig. 70—126.

Taf. VII, Fig. 127—150.

Taf. VIII, Fig. 151—172.

NB. Die in die Figuren eingeschriebenen Maasse sind, wenn kein Komma vorhanden, Millimeter und bei einem solchen Meter. — Im Texte bezeichnet m Meter, cm Centimeter, mm Millimeter, g Gramm, dg Decigramm und mg Milligramm.



Einleitung.

1. Metallurgische Probirkunst und deren Hilfswissenschaften.

Zweck der Probirkunst.

Die metallurgische Probirkunst oder Dokimasie[1]) lehrt die quantitative Untersuchung[2]) von Erzeugnissen des Bergbaues (der Erze, in denen die Metalle gediegen, legirt, an Sauerstoff, Schwefel, Antimon, Arsen, Salzbilder u. s. w. gebunden vorkommen), des Hüttenbetriebes (Legirungen, Leche oder Steine, Speisen, Oxyde und Hüttenabfälle, als: Schlacken, Ofenbrüche, Geschur und Gekrätz, Flugstaub u. s. w.) und sonstiger Industriezweige auf diejenigen Bestandtheile, welche als technisch wichtig im Grossen daraus gewonnen werden. Die Resultate dieser Untersuchungen benutzt man zur Festsetzung des Werthes eines Erzes oder Kunstproductes, zur Erkennung der Reinheit der ausgebrachten Metalle und ihrer Verbindungen, sowie des Schmelzverhaltens des Probirgutes überhaupt, zur Controlirung des Metallausbringens im Grossen u. dgl. m. Auch zur Werthbestimmung der Brennmaterialien (fossile und vegetabile) sind dokimastische Verfahren ausgebildet, sowie neuerdings vereinfachte Untersuchungsmethoden für Industriegase (z. B. aus Gasgeneratoren und metallurgischen Oefen) aufgefunden.

Eine dokimastische Probe ist bei metallhaltigen Substanzen um so vorzüglicher, ein je vollständigeres Ausbringen reiner Metalle sie gestattet, je mehr Proben in kürzester Zeit mit möglichst einfachen Geräthen und möglichst wenig Reagentien selbst bei beschränkten Kenntnissen des Ausführenden sich anstellen lassen und je allgemeiner sie bei der verschiedensten Beschaffenheit der Probesubstanz anwendbar ist, ohne dass die ungefähre Zusammensetzung derselben vorher bekannt sein muss.

Trockene Proben.

Der Probirer bedient sich bei seinen Arbeiten des trockenen oder nassen oder eines aus beiden combinirten Weges. Bei

---

1) Von δοκιμάζειν, erproben. Während deutsche Metallurgen das Wort Dokimasie in der Bedeutung von Probirkunst gebrauchen, so hat man in Frankreich für letztere den Namen *l'art de l'essayeur* und giebt der Dokimasie die weitergehende Bedeutung der gesammten technischen, namentlich aber der für Berg- und Hüttenleute interessanten Mineralanalyse, wofür u. A. die Dokimasie von Rivot ein Beleg ist. 2) Zur Verdeutlichung der Vorgänge u. s. w. bei den auf die Lehren der Chemie basirten dokimastischen Processen durch chemische Formeln ist neben empirischen Formeln auch die dualistische Schreibweise von Berzelius unter Berücksichtigung der neueren Atomgewichte der Elemente gewählt, weil dieselben, wie u. A. von Kraut (B. u. h. Ztg. 1879, S. 390) hervorgehoben ist, sowohl den Unterricht, als alle Berechnungen in der analytischen und synthetischen Chemie wesentlich erleichtern.

ersterem, welcher meist bei grösserer Einfachheit rascher zum Ziele führt, sucht man nicht selten bei der Ausscheidung der nutzbaren Stoffe die dafür im Grossen angewandten oder anzuwendenden hüttenmännischen Operationen im Kleinen nachzuahmen, um gleichzeitig Winke über das Schmelzverhalten der Substanzen, die richtige Wahl der Zuschläge, das Ausbringen u. s. w. zu erhalten, welche der nasse Weg nicht giebt.

Zur Erzielung möglichst genauer Resultate bedarf es, neben besonders chemischen und mineralogischen Kenntnissen, einer fleissigen Uebung im Manipuliren, sowie eines genauen Studiums der Wirkungsweise der Apparate, Reagentien u. s. w.

Nasse Proben. Giebt der trockene Weg bei flüchtigen oder leicht verschlackbaren Metallen, bei mannigfach zusammengesetzten Verbindungen derselben u. s. w. keine hinreichend genauen Resultate, so muss der Probirer den nassen Weg zu Hilfe nehmen und möglichst einfache gewichtsanalytische, volumetrische oder colorimetrische Bestimmungen in den Bereich der Probirkunst ziehen.

Analyt. chem. Untersuchung. Zum Unterschiede von der chemischen Analyse, welche man zur quantitativen Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile einer Substanz ohne Rücksicht auf Zeit, wenn nur die grösste Genauigkeit erreicht wird, ausführt, sucht man beim Probiren, wie bemerkt, nur die technisch nutzbaren Metalle, welche im Grossen ausgebracht werden sollen, und zwar mit möglichst einfachen Hilfsmitteln auf trockenem oder nassem Wege in kürzester Zeit auszumitteln. Unter diesen Umständen können die dokimastischen Erfolge namentlich von trockenen Proben den analytisch-chemischen hinsichtlich der Sicherheit und Genauigkeit nachstehen (Bleiproben, Kupferproben u. s. w.), jedoch ist auch der umgekehrte Fall möglich oder die Resultate sind gleich genau (Kobalt- und Nickelproben, Bestimmung geringer Silbermengen durch Abtreiben u. s. w.). Eine vollständige chemische Analyse kann geboten sein, wenn es sich z. B. um Herstellung einer Beschickung aus Erzen von unbekannter Zusammensetzung oder um Prüfung der fertigen Producte (Gold, Silber, Blei, Kupfer u. s. w.) auf das Maass ihrer Verunreinigung durch fremde Metalle handelt. Der Probirer zieht meist eine innerhalb gewisser Grenzen zu brauchbaren Resultaten in verhältnissmässig kurzer Zeit führende Probe einer anderen vor, welche zwar schärfere Resultate liefert, aber dafür weit längere Zeit erfordert. Die Ungenauigkeit trockener Proben wird öfter durch grosse Uebung und Erfahrung des Probirers oder durch empirische Correcturen ausgeglichen. Von den gewichts-analytischen Proben haben neuerdings die elektrolytischen[1]) grosse Bedeutung erlangt (namentlich zur Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt). Dieselben gestatten u. A. nachstehende Vortheile: bei den Ausfällungen werden keine neuen Körper in die Lösung geführt; man vermeidet in vielen Fällen das Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen von Niederschlägen; man kann den elektrischen Strom Nachts ohne Beaufsichtigung arbeiten lassen; die Metalle lassen sich sowohl in daran armen, als auch reichen Substanzen

---

1) B. u. h. Ztg. 1869, S. 43 (Mansfeld), S. 181 (Luckow); 1875, S. 155 (Mansfeld); 1877 S. 5 (Schweder); 1880, S. 121 (Schucht), 203 (Ohl). Preuss. Ztschr. Bd. 17, Lief. 3; Bd. 20, Lief. 1. Fresen. Ztschr. 3, 334; 7, 253; 8, 23; 9, 102; 11, 1; 15, 297, 333; 16, 344, 469; 17, 216; 18, 103, 523, 587; 19, 1. Grothe's polyt. Ztschr. 1877, S. 11 (Bertrand). Dingl. 239, 303.

bestimmen und ihre Farbe giebt Gewähr für ihre Reinheit. Die Wirkung des Stromes ändert sich mit seiner Stärke oder mit der Temperatur und Concentration der Lösungen. In sauren Lösungen hat der Strom hauptsächlich eine reducirende, in alkalischen eine oxydirende Wirkung. Die elektropositiven Bestandtheile der Salze scheiden sich im Allgemeinen am negativen Pole ab, und zwar die Schwermetalle, d. h. die Metalle der Arsen-, Kupfer- und Eisengruppe in regulinischer Gestalt, doch ist die Art der Lösung von Einfluss. Nur Mangan und theilweise Blei scheiden sich als Superoxydhydrate und Uran nur aus ganz neutralen Lösungen spurenweise ab.

Volumetr. Proben.

Die maassanalytischen, volumetrischen oder Titrirproben[1]) bezwecken die quantitative Bestimmung eines Körpers durch Lösungen, welche ein bestimmtes Quantum Reagens in einem gewissen Volumen enthalten und deren verbrauchte Menge in graduirten Röhren (Büretten, Pipetten) gemessen wird. Wegen ihres bestimmten Gehaltes an Reagens (Titre) nennt man die Lösungen titrirte oder Normallösungen.

Derartige Proben (z. B. die Margueritte'sche Eisenprobe, die Schaffner'sche Zinkprobe, die Parkes'sche Kupferprobe, die Silberproben von Gay-Lussac und Volhard u. s. w.) sind neuerdings auf Hüttenwerken vielfach an die Stelle der trockenen Proben getreten, weil sie bei gleichem oder geringerem Zeitaufwande genauere Resultate geben und weniger kostspielig sein können. Auch stehen viele volumetrische Proben der Gewichtsanalyse an Schärfe und Genauigkeit nicht nach, sind vielmehr zuweilen exacter, lassen einen bei der Gewichtsanalyse nicht zu vermeidenden Beobachtungsfehler ausschliessen und gestatten Grössen von solcher Kleinheit, wie sie die Wage mit Genauigkeit nicht mehr angiebt, noch mit Sicherheit festzustellen, gestatten wegen ihrer schnellen Ausführung die Ueberwachung des Verlaufes einer Menge von technischen Processen und lassen sich, sobald man die Methoden einmal kennt, weit leichter ausführen, so dass auch ein mit chemischen Arbeiten weniger Vertrauter auf rein empirischem Wege bestimmte Verfahrungsweisen leicht erlernt. Der Hauptvortheil dieser Methoden, die schnelle Ausführbarkeit, geht aber verloren und die Gewichtsanalyse ist vorzuziehen, wenn der zu bestimmende Körper erst von vielen anderen getrennt werden muss, ehe man ihn maassanalytisch bestimmen kann. Auch lässt sich das Verfahren überall nur anwenden, wenn nicht zugleich Verbindungen anwesend sind, die mit dem zugesetzten Reagens sich verbinden oder dasselbe irgendwie beeinflussen, und von deren Existenz man nicht immer eine Anzeige hat. Die Genauigkeit der Titrirproben hängt wesentlich mit von der genauen Calibrirung der Messgefässe ab.

Colorimetr. Proben.

Namentlich für geringe Metallgehalte, welche sich auf trockenem Wege gar nicht oder nur unvollständig bestimmen lassen, wendet der Probirer wohl colorimetrische Proben an, welche darauf beruhen, dass eine durch den zu ermittelnden Körper gefärbte Lösung bei gleichem Volum um so intensiver erscheint, je mehr von ersterem darin vorhanden ist. Stellt man sich nun gleich grosse Volumina Lösungen

1) B. u. h. Ztg. 1869, S. 330 (Vergleich. gewichts- u. maassanalyt. Proben).

mit verschiedenem, aber bestimmtem Metallgehalte her und thut diese mehr oder weniger intensiv gefärbten Flüssigkeiten (Muster- oder Normallösungen) in Gläser von gleicher Form und Grösse, so lässt sich die Farbenintensität der von einer aufgelösten Probe erhaltenen Flüssigkeit durch Verdünnung mit Wasser so normiren, dass sie, ins Probeglas gethan, mit einer der Musterflüssigkeiten gleich ist. Aus dem gemessenen Volumen der Probeflüssigkeit und dem bekannten Gehalte der Musterflüssigkeit kann die Menge Metall im angewandten Probirgute berechnet werden (Heine'sche Kupferprobe). Durch passende Modification lässt sich dieses Verfahren auch zur Ermittelung grösserer Metallgehalte anwenden (Kupferproben von Jacquelin, v. Huberts und Müller).

Combinirte trockene u. nasse Proben. Gewähren die trockenen Proben, namentlich bei complicirt zusammengesetzten Substanzen, keine hinreichende Genauigkeit (z. B. bei Bleiglanz mit viel fremden Schwefelmetallen, bei blei-, wismuth- und kupferhaltigen Nickel- und Kobalterzen), so wird wohl der nasse Weg mit zu Hilfe gezogen, indem man durch diesen entweder die fremden Stoffe beseitigt und dann den Rückstand auf trockenem Wege weiter behandelt (Bleischwefelsäureprobe) oder durch eine trockene Probe zuvor erdige Beimengungen u. s. w. beseitigt und den erfolgenden unreinen Regulus dem nassen Wege unterwirft (z. B. kupferhaltige Nickel- und Kobalterze, güldische Silbererze).

Löthrohrprobirkunst. Da die Anwesenheit gewisser Substanzen im Probirgute auf die Auswahl der Probirmethode oder den Ausfall des Proberesultates einen wesentlichen Einfluss ausüben kann, so leistet dem Dokimasten zur Auffindung solcher Substanzen das Löthrohr die wesentlichsten Dienste; bei hinreichender Geübtheit im Gebrauche dieses Instrumentes führt es, namentlich wenn nicht viel Proben anzustellen sind, in vielen Fällen zur Ersparung an Zeit und Materialaufwand oder zur Erlangung genauerer Resultate, wenn die Metallgehalte statt nach gewöhnlichen dokimastischen Methoden nach Plattner's Vorschriften quantitativ vor dem Löthrohre bestimmt werden.

Geschichtliches. Der Ursprung der Dokimasie lässt sich ebensowenig nachweisen, als die anfängliche Entwickelung des Hüttenwesens. Die ersten Aufzeichnungen von älteren Vorschriften für die Probirer finden sich in

G. Agricola, de re metallica. Libr. XII. Basil. 1546. Uebersetzt von E. Lehmann. Freiberg 1812.

Literatur. Zum Studium der Probirkunst und ihrer Hilfswissenschaften empfehlen sich unter anderen nachstehende Schriften:

Probirkunst. 1. Literatur über Probirkunst.

Ausser den älteren Schriften von Agricola (1546), Fachsen (1567), Erker (1629), Beuther (1717), Schlüter (1738), Barba (1749), Gellert (1755), Cramer (1774), Sage (1782), Gmelin (1786) und Vauquelin-Wolf (1800) sind zu nennen:

Ch. F. Hollunder, Versuch einer Anleitung zur mineralurgischen Probirkunst. 3 Thle. Nürnberg 1826.

P. Berthier, Handbuch der metallurgisch-analytischen Chemie, deutsch von C. Kersten. 2 Thle. Leipzig 1836.

C. F. Plattner, Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst. Freiberg 1849.

Th. Bodemann's Anleitung zur berg- und hüttenmännischen Probirkunst. Umgearbeitet und vervollständigt von B. Kerl. Clausthal 1857.

Dr. C. Hartmann, die Probirkunst. 3. Auflage. Weimar 1863.

Mitchell, manual of practical assaying. London 1868.
de Koninck and E. Dietz, a practical manual of chemical analysis and assaying. Edited by Robert Mallet 1874.
Balling, die Probirkunde des Eisens und der Brennmaterialien. Prag 1868.
Kerl, Eisenprobirkunst. Leipzig 1875.
Ricketts, Notes on assaying and assay schemes. New York 1876.
Balling, Probirkunde. Braunschweig 1879.
Kerl, Probirbuch. Leipzig 1880.

Bemerkenswerthe Beiträge zur Probirkunst finden sich auch in nachstehenden metallurgischen Werken:

Karsten, System der Metallurgie. Bd. II. Berlin 1831.
Wehrle, Lehrbuch der Probir- u. Hüttenkunde. Wien 1841.
Kerl, Handbuch der metallurg. Hüttenkunde. 2. Aufl. Bd. 1—4. Freiberg und Leipzig 1861—1865.
Plattner-Richter, Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. 2 Bde. Freiberg 1860—1863.
Kerl, Grundriss der allgem. Hüttenkunde. 2. Aufl. Leipzig 1879.
Percy, Metallurgy. London. Lead 1870. Gold and Silver 1880.

2. Literatur über analytische Chemie.

Analyt. Chemie.

Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. 6. Aufl. 2 Bde. Braunschweig 1873—1878.
Rammelsberg, Anfangsgründe der quant. mineralogisch- und metallurgisch-analytischen Chemie. 2. Aufl. Berlin 1863.
Rose's Handbuch der analytischen Chemie, nach des Verf. Tode herausgegeben von Finkener. 6. Aufl. 2 Bde. Leipzig 1871.
Wöhler, die Mineralanalysen in Beispielen. Göttingen 1861.
Richter, Leitfaden zum Unterricht in der quant. analyt. Chemie. Freiberg 1853.
Bolley-Stahlschmidt, Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. 5. Auflage. Leipzig 1880.
Rivot, Handbuch der analytischen Mineralchemie. Uebersetzt und mit Anmerkungen versehen von A. Remele. Bd 1. Paris und Leipzig 1863.
Sonnenschein, quant. Analyse. Berlin 1864.
Classen, Grundr. d. analyt. Chemie. 2 Bde. Stuttgart 1873—1875.
Will, Anleitung zur chem. Analyse, nebst Tafeln. 11. Aufl. Leipzig 1878.
Menschutkin, analytische Chemie. Leipzig 1877.
Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. Braunschweig 1880.
Rüdorff, Anleitung zur chem. Analyse. 6. Aufl. Berlin 1880.
Post, chemisch-technische Analyse. Braunschweig 1881.
Muspratt's Chemie. 3. Aufl., Bd. 1—7. Von Kerl und Stohmann. Braunschweig 1874—1880.

Für die Zusammensetzung der Mineralien ist das wichtigste Werk:
Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie. 2. Aufl. Leipzig 1875.

3. Literatur über Maassanalyse.

Maass-analyse.

Schwarz, prakt. Anleitung z. Maassanalyse. 2. Aufl. Braunschweig 1853.
Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. 5. Aufl. Braunschweig 1877.
Schwertfeger, Maassanalyse. Regensburg 1857.
Dr. Hugo Beering, kurze Anleitung z. Ausführung maassanalyt. Untersuchungen. Leipzig.
Schwarz, Ueber die Maassanalyse, besonders in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des technischen Werthes der chemischen Handelsproducte. 2. Aufl. Braunschweig 1873.
Graeger, die Maassanalyse. Weimar 1866.
Rieth, die Volumetrie. Bonn 1871.
Fleischer, die Titrirmethode. 2. Aufl. Leipzig 1876.
Charpentier, nouvelles méthodes d'analyse volumétrique pour le dosage rapide de l'argent, du mercure et de l'azote. Paris 1880.
Sutton, Volumetric Analysis. London.
Stohmann, in Muspratt's Chemie. 3. Aufl. Bd. 7, S. 167.

Gasanalyse.

4. Literatur über Gasanalyse.

Bunsen, gasometrische Methoden. 2. Aufl. Braunschweig 1877.
Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase. 2 Abthlgn. Freiberg 1876 und 1878.
Hempel, neue Methode zur Analyse der Gase. Braunschweig 1880.
Hesse, Tabellen zur Reduction eines Gasvolums auf 0° C. Temperatur und 760 mm Barometerstand. Braunschweig 1879.
Glover, correct Gas Measurement. London 1879.
Hartley, the Gas Analyst's Manual. London 1879.

Löthrohrprobiren.

5. Literatur über Löthrohrprobiren.

Berzelius, die Anwendung des Löthrohres. 4. Aufl. Nürnberg 1844.
Lenz, Löthrohrschule. Gotha 1848.
Krüger, Leitfaden zur qual. Unters. mittelst des Löthrohres. Berlin 1852.
Scheerer, Löthrohrbuch. 2. Aufl. Braunschweig 1857.
Kerl, Leitfaden bei qual. und quant. Löthrohr-Untersuchungen. 2. Aufl. Clausthal 1877.
C. F. Plattner's Probirkunst mit dem Löthrohre. 5. Aufl. Herausgegeben von Th. Richter. Leipzig 1878.
Birnbaum, Löthrohrbuch. Braunschweig 1872.
Simmler, Löthrohrchemie. Zürich 1873.
Chapman, manual d'analyse qualitative et quantitative au Chalumeau. Traduit par J. Thoulet. Paris 1874.
Hirschwald, Löthrohrtabellen. Leipzig 1875.
Fuchs, Anleitung zur Bestimmung der Mineralien. Giessen 1875.
Pisani, F. de Kobell, les Mineraux. Paris 1875.
Jannettaz, le Chalumeau. Traduction libre du Traité de B. Kerl. Paris 1876.
Landauer, Löthrohranalyse. Braunschweig 1876.
v. Kobell, Tafeln zur Bestimmung der Mineralien. 11. Aufl. München 1878.
Landauer, systemat. Gang der Löthrohranalyse. Wiesbaden 1878.
Bunsen, Flammenreactionen. Heidelberg 1880.
Ross, alphabetical Manual of Blowpipe-Analysis. London 1880.
Attwood, practical Blowpipe-Assaying. London 1880.
Chapman, Blowpipe Practice or Outline of Blowpipe Manipulation and Analysis with original Tables for the Determination of all known Minerals. Toronto 1880. (B. u. h. Ztg. 1881, S. 209 u. 220.)
Muspratt's technische Chemie. 3. Aufl. Bd. 4, S. 891. Braunschweig 1874—80.

Eintheilg. der Probirkunst.

2. Eintheilung der metallurgischen Probirkunst. Diese Disciplin zerfällt in einen allgemeinen und einen speciellen Theil. Der erstere handelt von den Operationen des Probirers, den Probirapparaten und Geräthschaften, den Probirgefässen, den Probirreagentien und der Einrichtung von Probirlaboratorien; der specielle Theil lehrt die praktische Ausführung der quantitativen dokimastischen Proben und ihre Theorie kennen.

Zur Prüfung der bei diesen Proben ausgebrachten Metalle auf Verunreinigungen geben besonders Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen (S. 5) und Balling's Probirkunde Anleitung.

Allgemeiner Theil

der

metallurgischen Probirkunst.

---

3. Inhalt des ersten Theiles. Dieser Theil wird von den mechanischen und chemischen Operationen des Probirers, den Probiröfen und sonstigen Erwärmungsapparaten, den Probirgefässen, den Instrumenten und sonstigen Geräthschaften, sowie von den Probirreagentien und der Einrichtung von Probirlaboratorien handeln.

Inhalt.

I. Abschnitt.

Operationen des Probirers.

4. Allgemeines. Die beim Probiren vorkommenden Operationen sind theils mechanischer Natur (Probenehmen, Zurichten des Probirgutes, Wägen, Beschicken u. s. w.), theils chemischer, und werden in letzterem Falle entweder auf trockenem Wege (Rösten, Schmelzen, Sublimiren, Destilliren) oder auf nassem Wege (Auflösen, Herstellung von Normalflüssigkeiten, Fällen u. s. w.) ausgeführt. Stets muss dabei die grösste Genauigkeit, Ordnung und Reinlichkeit beobachtet werden, damit man ohne Zeitverlust der Wahrheit möglichst nahe kommende Resultate erhält. Um eine Controle über die Richtigkeit derselben zu haben, lässt man dieselben meist von zwei Personen (Bergprobirer oder -Wardein und Berggegenprobirer) anstellen, deren eine das Interesse der Hütte, die andere das der Grube wahrt. Da aber selbst die besten trockenen Probirmethoden (wegen Flüchtigkeit, Verschlackbarkeit u. s. w. der Metalle) keine völlig mathematische Schärfe geben, so müssen stets kleine Differenzen in ihren Resultaten bis zu gewissen Grenzen zugelassen werden. Die Grösse derselben richtet sich hauptsächlich nach der gewählten Probirmethode, nach der Natur des auszubringenden Metalles und nach der Zusammensetzung und Reichhal-

Eintheilg. d. Operat.

Angabe der Probirresultate.

tigkeit der Probesubstanz, und pflegen auf den verschiedenen Hüttenwerken dem entsprechend normirte, durch die Erfahrung sanctionirte Vorschriften über die zulässigen Differenzen befolgt zu werden. Letztere müssen, wenn sie die erlaubte Grenze übersteigen, vor der definitiven Gehaltsangabe zu einem technischen oder kaufmännischen Gebrauche durch Wiederholung der Probe (Schiedsprobe) durch eine dritte Person (Schiedswardein) ausgeglichen werden, indem das Schiedsprobenresultat mit den früheren verglichen und gewöhnlich mit dem zunächst übereinstimmenden in Ausgleich gebracht wird. Auch hierüber existiren auf den verschiedenen Hüttenwerken behufige Vorschriften[1]), welche an den betreffenden Stellen mitgetheilt werden sollen.

Es müssen die Angaben des Probirers allgemein verständlich sein und nöthigenfalls Bemerkungen über das gewählte Probirverfahren enthalten. Desgleichen ist besonders zu bemerken, wenn etwa (ein nur noch selten vorkommendes Verfahren) durch Nichtangabe des vollen gefundenen Metallgehaltes den Hüttenwerken ein Remedium, d. h. eine Vergütung für unvermeidliche Metallverluste gewährt werden soll. Es pflegen in solchem Falle über die Grösse des Metallabzuges locale Bestimmungen oder Gewohnheiten vorhanden zu sein.

Bei Anstellung von vielen Proben ähnlicher Art werden die Gehaltsangaben in mit Rubriken vorgerichtete Formulare (Probenzettel, Probenscheine, Wardeinscheine) eingetragen und dieselben behufs Bezahlung der Erze nach Taxen[2]) oder beim Hüttenbetriebe zum Anhalten genommen.

Bezahlung d. Metalle.

In Freiberg und auf dem Oberharze findet die Bezahlung der Metalle in den Erzen in folgender Weise statt: Gold in Golderzen bezahlt man von 0.0005 bis 0.0045 Proc. nur dann, wenn sie zugleich so viel bezahlbares Silber, Blei oder Kupfer enthalten, dass der Centner (50 kg) Erz mindestens 6 ℳ kostet. Sind die Golderze silberleer, so geht die Bezahlung von 0.005 Proc. aufwärts und die dokimastischen Gehaltsangaben gehen von 0.005 zu 0.005 Proc.

Bei Silber sind Erze mit 0.01—0.09 Proc. nur annehmbar bei einem gleichzeitigen Gehalte von so viel Gold, Blei oder Kupfer, dass der Centner davon nach den festgesetzten Tarifen mindestens 6 ℳ kostet; blendige Erze, in welchen der Silbergehalt 0.1 Proc. nicht übersteigt, erleiden bei einem Zinkgehalte von 10 Proc. und darüber eine Abminderung an der tarifmässigen Bezahlung von 15 Proc.; die Bezahlung schreitet von 0.005 zu 0.005 Proc. fort. Bleierze mit 15—50 Proc. Blei sind nur annehmbar bei einem gleichzeitigen Ge-

---

1) Siehe z. B. Freib. Jahrb. 1855, S. 119. Kerl, Oberh. Hüttenproc. 1860, S. 213 u. f. 2) Aeltere Erztaxen in Freiberg: Freib. Jahrb. 1855, S. 119; 1864. Lohse, Tafeln über d. Betrag d. Bezahlung für d. in jeder vorhandenen Quantität Erzes enthalt. Metalle an Silber, Blei, Kupfer, Nickel u. Kobalt. Freiberg 1858. Schemnitz: Kraus, Jahrb. 1854, S. 78. Přibram: Oest. Ztschr. 1856, Nr. 11. Müsen: Preuss. Ztschr. 1862, Bd. 10, S. 178. Waleser Kupferhütten: Le Play, Beschreib. d. Wales. Kupferhüttenprocesse, deutsch v. Hartmann, 1851, S. 20. Allg. B. u. h. Ztg. 1859, Nr. 1. Marseille: Bullet. de la soc. de l'ind. minér. I, 94. Formeln zur Ermittelung des Erzworthes von Banto: Oest. Ztschr. 1855, Nr. 58; 1856, Nr. 39; von Vogler: B. u. h. Ztg. 1865, S. 13. — Neuere Erztaxen: Bezahlungstarife für d. Einkauf von fremden Erzen und Gekrätzen auf den fiskalischen Hüttenwerken am Oberharz. Clausthal 1870 (auch für Freiberg und Mansfeld gültig). Tarnowitzer Taxe in Preuss. Ztschr. 14, 217. Engl. Standard für Zinnerze in B. u. h. Ztg. 1862, S. 261; für Kupfererze ebend. 1862, S. 316. Spanische Tarife in B. u. h. Ztg. 1868, S. 26. Erztarife in Nevada, Colorado u. s. w. in Preuss. Ztschr. 25, 67, in Mexico: B. u. h. Ztg. 1872, S. 60.

halte an Silber, Gold oder Kupfer von 6 ℳ Werth im Centner Erz, und findet für blendige Erze eine Abminderung von 15 Proc. statt. Im Tarife ist ein Handelspreis des Bleies von 15.10 ℳ angenommen und was der Ctr. Blei mehr oder weniger kostet, als dieser Preis, wird den Tarifsätzen pro Ctr. Bleiinhalt zugelegt oder davon abgebrochen; die Bezahlung schreitet von 5 zu 5 Proc. fort. Kupfererze werden mit 1—12 Proc. Kupfergehalt nur dann angenommen, wenn sie gleichzeitig so viel Gold, Silber oder Blei enthalten, dass der Ctr. mindestens 6 ℳ kostet; die kupferhaltigen Substanzen werden nur dann für gold- und silberhaltig angesehen, wenn auf den Ctr. Kupferinhalt mindestens 0.1 Pfd. Silber oder ein entsprechender Werth an Gold kommt, wobei 15 Pfd. Silber gleich 1 Pfd. Gold gerechnet werden. Den Tarifen liegt ein Kupferpreis von 75 ℳ pro Ctr. zu Grunde, und was er mehr oder weniger beträgt, wird zu- oder abgerechnet; Gehaltsangaben von 1 zu 1 Proc. Es schreiten die Gehaltsangaben von 5 zu 5 Proc. fort bei Arsen-, Zink- und Schwefelerzen; hat jedoch das Erz hohe Metallgehalte, z. B. 24 Proc. Blei, 24 Proc. Arsen und über 12 Proc. Zink, so fällt die Bezahlung für Schwefel weg.

Die Bestimmung des Kaufwerthes von Erzen und Gekrätzen wird dann unter Zugrundelegung des Trockengewichtes und des Metallgehaltes so ermittelt, dass durch Multiplication derselben zunächst der beim Silber auf 0.005 Pfd. (2.5 g), bei Gold auf 0.0005 Pfd. (0.25 g), bei Blei auf 0.5 Pfd. (0.25 kg) und bei Kupfer auf 0.1 Pfd. (50 g) abzurundende Metallinhalt der Post festgestelllt wird, woraus durch Multiplication mit den im Bezahlungstarife angegebenen Zahlen der Kaufwerth für jedes einzelne Metall berechnet und bis auf volle Pfennig abgerundet wird, wo dann die Summe der Kaufwerthe den Gesammtwerth des ganzen Postens ergiebt. Bei Berechnung des Blei- und Kupfergehaltes werden Gewichtsbeträge, welche keine volle 10 Pfd. erreichen, nicht berücksichtigt.

---

1. Capitel.

Mechanische Arbeiten des Probirers.

A. Probenehmen und Zurichten des Probirgutes.

5. Allgemeines. Soll das Resultat des Probirens Vertrauen verdienen, so muss die kleine Menge Probirgut, von welcher man zur Probe einwiegt, möglichst genau die Zusammensetzung der grösseren Menge haben. Die Schwierigkeiten beim Probenehmen steigen im Allgemeinen mit der Grösse und Ungleichartigkeit der Masse und können zuweilen so gross sein (z. B. bei Metall-, Stein- oder Speisetheile einschliessenden Schlacken, namentlich Kupferschlacken), dass das Auge des Empirikers ihren Metallgehalt durch Taxiren richtiger bestimmt, als die Probe auf trockenem oder nassem Wege angiebt.

Nehmen richtiger Durchschn.-Proben.

Methoden des Probenehmens.

Je nachdem das vorliegende Material aus Metallen, Metalllegirungen, Erzen oder Hüttenproducten in verschiedenem Aggregatzustande und Werthe besteht, weicht die Art des Probenehmens ab.

Verschied. Methoden.

6. Probenehmen von Substanzen, welche weder Metalle, noch Metalllegirungen sind. Das Verfahren dabei weicht ab, je nachdem das Material (Erze, Leche, Speisen, Schlacken u. s. w.) in Stücken oder als Pulver (Schlieg) vorliegt oder flüssig ist.

Stückproben.

I. Probenehmen von Stücken.

1) Haufwerke von gleichmässigerer Zusammensetzung (z. B. von manchen Eisenerzen).

a) Haufenprobe.[1] Man nimmt nach dem Abräumen der durch die Atmosphäre ausgetrockneten obersten Schicht von verschiedenen Stellen an der Peripherie des Haufens und indem man in denselben eingräbt, Stücke, ohne sie auszusuchen (wohl mit verbundenen Augen), zerkleinert die Masse, welche mehrere Centner betragen kann (in Freiberg bei Stufferzen bis zu $^1/_{10}$ des Haufens), durch Pochen, Walzen oder Fäusteln gröblich (bis etwa zur Bohnengrösse), formirt daraus auf einer reinen Unterlage einen quadratischen oder konischen Haufen, halbirt oder viertheilt denselben, stürzt nach weiterer Zerkleinerung die Hälfte davon oder zwei entgegengesetzte Viertel oder ein Viertel abermals zu einem kegelförmigen Haufen auf und fährt mit der Zerkleinerung und Verjüngung zuletzt auf einer Holztafel oder einer Eisenplatte mit Rand (Reducirtafel) fort, bis man ein kleines zum Probiren hinreichendes Quantum ($^1/_2$—1 kg) erhalten hat. Die letzten Zerkleinerungen können im Mörser oder in Reibschalen vorgenommen und etwa so weit getrieben werden, dass Alles durch ein Sieb mit 30×30 Maschen auf 1 qcm geht.

b) Verwägeprobe. Beim Verwägen der Erze wird von jeder Abwage ein Stück genommen, die von einem Posten gesammelten Stücke werden in einem Mörser gröblich zerstossen, zu einem Haufen aufgestürzt und dieser wie oben bei a) verjüngt (Oberharzer Kupferkies).

c) Abhubprobe. Von Schlacken und Lechen nimmt man wohl, während sie der Hüttenprocess erzeugt, von jedem Abhube oder Abstiche ein nahezu gleich grosses Stück, sammelt die Stücke (z. B. von einer Schicht oder Tagesarbeit), zerkleinert das Haufwerk und erzielt daraus durch Verjüngung in vorerwähnter Weise das Probemehl. In speisehaltigen Lechen findet sich nach Markus[2]) das Silber ungleichmässig vertheilt und nach oben hin mehr concentrirt, weshalb es sich empfiehlt, von den gut zerkleinten Lechen eine grössere Partie (von 2500 kg grossen Posten etwa 250 kg) zu nehmen, diese feinzustampfen und dann zu verjüngen.

d) Raspelprobe. Von Brennmaterialien, welche sich nicht pulvern lassen (Holz, Lignit u. s. w.), nimmt man die nöthige Menge mit einer Raspel ab oder verwendet sie in Gestalt sehr feiner Sägespäne.

---

1) B. u. h. Ztg. 1868, S. 26; 1872, S. 59. 2) Oest. Ztschr. 1856, S. 394; 1856, S. 105.

2) Haufwerke von ungleichmässiger Zusammensetzung (Gold- und Silbererze, viele Kupfererze, Steinkohlen mit Schiefer und Kies u. dgl.).

a) Kreuzungsprobe.[1]) Haben die Stücke nahe gleiche Korngrösse und sind sie hinreichend zerkleint, so stürzt man dieselben zu abgestumpft pyramidalen Haufen mit grosser Basis, von 30—40 cm Höhe, auf. Bei ungleicher Korngrösse und zu grobem Korne werden sämmtliche Erze zuvor unter Poch- oder Walzwerken um so mehr zerkleint und durch entsprechende Rätter geworfen, je werthvoller sie sind. So werden z. B. auf den grossen Erzniederlagen zu Swansea in Südwales Kupfererze und silberfreie Kupfersteine bis Nussgrösse (2 cm), gold- und silberhaltige Erze oder Leche aber bis zu Bohnen- und Linsengrösse oder selbst zu grobem Pulver zerkleint. Man legt nun durch den Haufen zwei oder mehrere sich kreuzende Gräben von 20—30 cm Breite durch Herausschaufeln des Erzes bis auf die Sohle, sticht aus den zwischen den Gräben stehen gebliebenen Quarrés mit einer Schaufel von oben bis unten etwas heraus, formirt aus dem Ausgeschaufelten direct oder nach weiterer Zerkleinerung bis etwa zu Hirsekorngrösse einen neuen Haufen, wiederholt in demselben die Kreuzung u. s. w. so oft, bis nach immer weiterer Zerkleinerung, schliesslich zu Pulver, die mittelst eines Probelöffels auf einer Reducirtafel vorgenommene Kreuzung eine passende Menge Probirmaterial giebt. Je ungleicher die Metalle im Erze vertheilt sind, um so grössere Mengen (2000—3000 kg) Probematerial müssen dem ursprünglichen Haufen entnommen werden, z. B. bei Erzen mit gediegen Silber und Gold. Auf den erwähnten Erzverkaufsplätzen in Swansea theilt man Erzhaufen unter 100 t à 1016 kg Gewicht nur in 4 Abtheilungen, grössere in 6 und mehr Abschnitte, beobachtet auch dieses Verfahren des Probenehmens beim Ankaufe fremdländischer Erze auf den Hütten im Mansfeld'schen, in Freiberg und auf dem Oberharze (S. 8). Weniger genaue Durchschnittsproben erhält man bei directer Kreuzung von Substanzen von verschiedener Korngrösse, ohne sie vorher gleichmässig zerkleinert zu haben; bei weniger werthvollen Erzen (Eisenstein, Braunstein) begnügt man sich wohl damit, bei Aufführung der Gräben jedesmal nur die 5. oder 6. Schaufel voll zur Seite zu werfen.[2])

In Colorado werden von den an die Amalgamirwerke gelieferten Erzen Proben durch mechanische Vorrichtungen[3]) genommen, und zwar 70—75 Pfd. (31.75—34 kg) von jeder Tonne (1016 kg).

b) Sturzprobe.[4]) Das Erz wird durch einen Trichter über eine Blechpyramide ausgestürzt, über deren Kanten sich Scheidewände erheben. Dadurch wird die Masse in 4 Theile getheilt, mit deren einem die Operation mit dem weiter zerkleinten Erze unter Anwendung kleinerer Pyramiden wiederholt wird, bis ein hinreichendes Probequantum erzielt ist (Chili, Colorado).

---

1) Le Play, Waleser Kupferhüttenprocesse, deutsch von Hartmann, 1849. B. u. h. Ztg. 1861, S. 389; 1862, S. 316, 345. Allg. B. u. h. Ztg. 1859, S. 7. Schles. Wochenschr. 1860, Nr. 52. Preuss. Ztschr. 17, 137 (Mansfeld); 18, 223, 224 (Swansea). 2) Berggeist 1856, S. 149. 3) Engineering, Vol. 22, S. 495. 4) Preuss. Ztschr. 24, 497 (Chili). Ann. d. mines 1878, XIII 606 (Colorado). B. u. h. Ztg. 1877, S. 232.

Schliegproben.

II. Probenehmen von Schliegen.

Für Schliege wendet man nachstehende Methoden an:

1) Haufenprobe. Liegen bereits verwogene Schliege in einem Haufen vor, so bohrt man einen mit Handhabe versehenen gestielten Hohlcylinder aus Blech, an der unteren Mündung mit nach Innen klappendem Ventile versehen, an verschiedenen Stellen des Haufens ein, wo dann beim Zurückziehen des Cylinders das Ventil sich schliesst und den darin enthaltenen Schlieg nicht herausfallen lässt. Die so genommenen Proben werden gemengt und verjüngt (S. 10)..

2) Probenahme beim Schliegwägen. Beim Abwägen der Schliege nimmt man mittelst eines Löffels entweder von jedem einzelnen Troge, der in das Wägegefäss gestürzt wird, eine Probe oder eine solche von jeder einzelnen Abwage (gewöhnlich 1 oder 2 Ctr.), indem man aus 3 verschiedenen Höhen des auf der Wagschale stehenden Gefässes (Kübel) einen Löffel voll Probemehl herausholt (Löffelprobe). Sämmtliche in einem Gefässe (Trog, Fässchen u. s. w.) gesammelten Proben von einem Posten, dessen Grösse auf den verschiedenen Hüttenwerken normirt zu sein pflegt, werden auf der Probentafel gemengt und der daraus formirte Haufen verjüngt (z. B. auf 3—4 kg) oder das ganze Probirgut weiter zugerichtet.

Dieses Verfahren ist u. a. auf den Oberharzer[1]) und Freiberger Hütten üblich.

Zu Freiberg werden jedesmal 2 Zollctr.[2]) Schlieg bis auf folgende Gewichtsunterabtheilungen verwogen:

bei Gehalten bis	0.5	Proc. Ag	oder	0.01	Proc. Au	bis	auf	10	Pfd. (5 kg)
„ „ über	0.5—5	„ „	„	0.0105—0.1	„ „	„	„	1	„
„ „ „	5 —50	„ „	„	0.1005—1	„ „	„	„	0.1	„
„ höheren Gehalten						„	„	0.02	„
„ silber- und goldfreien Erzen						„	„	10	„

Bei reichen Erzen nimmt man nur kleine Posten an, um einen etwa beträchtlichen Probirfehler zu vermeiden, bei einem Silbergehalte von 0.01 Proc. und mehr z. B. Posten bis zu 50 Ctr., bei geringerem Gehalte bis zu 100 Ctr.

Die Schliegen müssen so fein sein, dass sie durch ein Sieb mit 10 Maschen pro cm gehen bei einem Rückstande von nicht mehr als 15 Proc. Arme trocken gepochte Dürrerze mit weniger als 10 Pfdthln. Silber im Ctr. dürfen gröblicher zerkleinert angeliefert werden. Man nimmt von je einer Abwage (2 Ctr.) eine Probe von etwa $^1/_8$—$^1/_4$ kg Gewicht, vertheilt sämmtliche Proben auf 4 Tröge und giebt zum Probiren einen an den Hüttenprobirer, einen an den Bergwardein und bei Differenzen zwischen diesen die beiden anderen an den Schiedswardein, dessen Resultat als richtig angesehen wird, doch steht der Grube das Recht zu, das ganze Probenehmen und Verwiegen auf ihre Kosten wiederholen zu lassen.

---

1) Kerl, Oberh. Hüttenproc. 2. Aufl. 1860, S. 191 (älteres Verf.). 2) 1 Zollctr. = 50 kg = 100 Pfd. à 10 Lth. à 10 Quint; 1 Pfd. = 100 Pfundtheile oder Quint.

III. Probenehmen von Gold- und Silberkrätzen.

Proben v. Gold- u. Silberkrätzen.

Die Krätzen der Goldschmiede (Schmelztiegelscherben, Schliff, Lumpen, Stubensand u. s. w.) werden zunächst zur Zerstörung der organischen Bestandtheile in einem kleinen Flammofen mit Flugstaubkammer (Freiberg) geglüht, dann durch Pochen oder Mahlen zerkleinert und durch ein Sieb mit Maschen von Sandkorngrösse (unter 1 mm) gesiebt. Nach dem Ausziehen von Eisentheilen mittelst eines Magneten schmilzt man die Siebgröbe mit Soda und Borax in einem Tiegel zusammen, giesst in eine Form aus, wägt den Metallbarren, nimmt oben und unten eine Aushiebprobe und probirt dieselbe. Auch das Siebfeine wird nach Behandlung mit einem Magneten verwogen, mittelst Löffels oder Schaufel von jeder Abwage eine Probe genommen, das Probegut von einer Post vermengt, durch Vierteln verjüngt (S. 10), wiederholt feingerieben und gesiebt, bis Alles durch ein feines Sieb gegangen, das Siebfeine dann probirt und der gefundene Metallgehalt zu dem im Barren bestimmten hinzugerechnet.

IV. Probenehmen von feurig-flüssigen Producten.

Proben von geschmolz. Substanzen.

Von Lechen, wenn sie noch flüssig sind, wird wohl dadurch Probe genommen, dass man

1) nach jedem Abstechen etwas ausschöpft und ansammelt, um es später zusammen zu schmelzen und zu granuliren oder gemengt zu zerkleinern und zu verjüngen;

2) das trockene, ein wenig abgewärmte Stecheisen in den noch im Schmelzherde befindlichen und von Schlacke auf kurze Zeit entblössten Lech, z. B. Kupferstein, einhält, wobei sich an ersterem eine dünne Lage Stein ansetzt, die man nach dem Erkalten abschlägt. Dieses Verfahren ist jedoch nicht sehr genau, und es kann aus bleihaltigen Lechen durch das Stecheisen metallisches Blei abgeschieden werden.

Ungleiche Zusammensetzung der Legirungen.

7. Probenehmen von Substanzen, welche Metalle oder Metalllegirungen sind. Die Metalle verbinden sich in gewissen Verhältnissen chemisch, aber diese Verbindungen sind in dem Ueberschusse eines der anwesenden Metalle ungleichmässig vertheilt, so dass Barren oder Scheiben von solchen Legirungen an der Ober- und Unterfläche, an den Seiten und in der Mitte eine variable Zusammensetzung haben können.[1]) Erfahrungsmässig kann bei Legirungen von Kupfer und Silber der Gehalt gegossener Stücke an verschiedenen Stellen um 2 bis 15 Tausendstel variiren und nur eine Legirung mit 719 Tausendstel Feinsilber, $Ag_3 Cu_4$, ist homogen. Bei höherem Feingehalte werden die Barren nach der Mitte hin reicher, als nach den Seiten, bei geringeren Feingehalten ist es umgekehrt. Ein dicker Silberbarren von 30 kg Gewicht, welcher nach der Tiegelprobe 902.8 Tausendstel Ag enthielt, zeigte, an verschiedenen Stellen untersucht, Differenzen bis zu 16 Tausendstel; der Gehalt betrug an der unteren Endfläche und kurzen Seitenfläche 899.8, etwas höher an der langen Seite 900.7, an der oberen

1) Kerl, metallurg. Hüttenkunde 1861, Bd. I, S. 110. Ders., Grundr. d. allg. Hüttenk. 1879, S. 15. Mulder, die Silberprobirmethode, 1859, S. 148. Dingl. 203, 106; 215, 481. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1546. B. u. h. Ztg. 1874, S. 63; 1875, S. 251; 1880, S. 52.

Fläche 906 und am höchsten Punkte in der Mitte 915.7 Tausendstel. Bei den dünneren, 45 cm langen Zainen zu den deutschen Reichssilbermünzen mit 900 Tausendstel Silber sind die Abweichungen weit geringer und pflegen zwischen der Mitte und den beiden Seiten selten über 2—3 Tausendstel zu steigen; es muss aber beim Probenehmen von den fertigen Münzen hierauf Rücksicht genommen werden, indem die Münzen (z. B. Fünfmarkstücke, Thaler) in der Mitte etwa um 2 Tausendstel reicher sind, als am Rande (s. Aushiebprobe). Mischungen von Gold und Silber sind gleichmässiger, z. B. die der Reichsgoldmünzen mit $^1/_{10}$ Kupfer. Im Werkblei concentrirt sich der Silbergehalt an den zunächst abgekühlten Stellen am stärksten, nämlich oben; der niedrigste Gehalt zeigt sich in der Mitte und nimmt nach dem Rande hin zu; auch findet sich in unreinerem Blei nach oben hin ein grösserer Antimon- und Kupfergehalt, als unten. Beim Blicksilber pflegt die Unterseite ärmer an Silber und reicher an Blei zu sein als die Oberseite und der Rand reicher als die Mitte. Bei Brandsilber aus Muffelfeinbrennöfen war die Oberprobe gegen die Unterprobe um etwa 3—4 Tausendstel reicher; eine Schöpf- und Granalienprobe gab 997—998 Tausendstel Feingehalt. Ein Goldgehalt im Silber zieht sich mehr nach unten. Wegen dieses Verhaltens gestattet man in Münzen bei goldreichen Legirungen ein Remedium von $\frac{2}{1000}$, bei silberreichen von $\frac{3}{1000}$, z. B. bei den Legirungen von 1 Thle. Kupfer mit 9 Thln. Gold oder Silber.

Probenahme.

In Bezug auf dieses Verhalten haben die nachstehenden Methoden des Probenehmens einen verschiedenen Werth:

Barren- od. Aushiebprobe.

1) Barren- oder Aushiebprobe. Mittelst eines Hohlmeissels wird von der gereinigten Ober- und Unterfläche, zuweilen auch vom Rande des zu untersuchenden Stückes (Barren, Zain, Planche, König, Scheibe u. s. w.) ein Aushieb gemacht — wobei man unganze Stellen vermeidet, welche Schmutz enthalten können, desgleichen oxydirte Krusten —, jedes Probestück auf einem polirten Ambos ausgeplattet und, wenn es dabei nicht in kleine Stücke zerfällt (manches Schwarzkupfer), die erforderliche Menge Probirgut von den Plättchen mit der Scheere in kleinen Schnitzeln abgeschnitten. Man probirt gewöhnlich Ober- und Unterprobe für sich und wiegt die erhaltenen Könige zusammen aus. Wo mehr Probestücke, z. B. auch von den Seiten, vorliegen, schmilzt man sie sämmtlich, damit sie sich nicht verändern, in einem Graphittiegel unter einer Decke von Kohlenstaub zusammen, giesst das Flüssige zu einem Zain, lamellirt und probirt diesen.

Dieses Verfahren, z. B. bei Barrensilber und Barrengold in Anwendung, giebt nur dann zufriedenstellende Resultate, wenn die Legirung eine ziemlich gleichmässige Zusammensetzung hat, d. h. wenn sie hochfein ist; sonst wird sie fehlerhaft, weil man kein Probegut aus der Mitte erhält. Bei Brandsilber verschafft man sich die Oberprobe wohl dadurch, dass man in die Oberfläche des auf dem Teste fein gewordenen noch flüssigen Silbers eine gekrümmte Zangenspitze eintaucht, an welcher sich Silber ansetzt (Zwick- oder Tupfprobe). Die Unterprobe wird dann durch Aushieb aus dem erkalteten Brand-

stücke genommen. Bei Silbermünzen[1]), welche aus einer Platine ausgestossen sind, die in der Mitte reicher als am Rande ist (S. 14), erzielt man einen richtigen Durchschnittsgehalt durch die sog. Stockprobe, wenn man aus der Münze einen Quadranten ausschneidet, dessen an der Peripherie befindliche Ecken nimmt und diese probirt, oder man macht Aushiebe an zwei verschiedenen Stellen der Peripherie, die um 90° von einander abstehen, und wägt von beiden Aushüben gleichviel ein. Die Thaler z. B. sind in der Mitte am reichsten und kann der Gehalt an verschiedenen Stellen um 1 Tausendstel differiren.

Bohrprobe.

b) Bohrprobe.[2]) Mittelst eines Bohrers durchbohrt man den Zain u. s. w. an mehreren Stellen des Randes und in der Mitte von oben nach unten, mengt und probirt die Bohrspäne. Auch schmilzt man dieselben, z. B. von Blei, wohl unter Kohlenstaub zusammen, giesst das Geschmolzene auf eine blanke Eisenplatte zu dünnen Streifen und zerschneidet diese mit der Scheere. Obgleich sicherer als die vorige Methode des Probenehmens, giebt diese, weil man die Bohrspäne nicht innig vermengen kann, auch keinen ganz richtigen Durchschnitt; wegen ihres bedeutenden Volums lassen die Bohrspäne, z. B. bei Silberproben, auf der Kapelle leicht mechanische Verluste zu und bei dicken Planchen erfolgen zu viel Bohrspäne, deren Gewicht, was die Rechnung stört, oft von dem momentan zu verrechnenden Gewichte des Silbers abgeht. Auch werden die Zaine unansehnlich. Dieses Verfahren ist weniger für edle Metalle, als für minder werthvolle in Anwendung (Schwarzkupfer, Werkbleischeiben u. s. w.). Für härtere Substanzen in grösseren Blöcken, z. B. Schwarzkupfer, wendet man wohl eine mechanische Vorrichtung an in Gestalt eines einarmigen Hebels mit Gewicht an dem einen Ende und mit der Hand zu bewegendem Leierbohrer in der Mitte.

Spanprobe.

c) Spanprobe. Ein polirter trockener Eisenstab wird in das flüssige Metall, meist Kupfer, eingetaucht, die sich daran ansetzende Kruste abgeschlagen und lamellirt. Man erhält gewöhnlich einen zu niedrigen Gehalt.

Tiegel- od. Schöpfprobe.

d) Tiegel- oder Schöpfprobe. Diese giebt bei passender Ausführung die richtigsten Resultate, lässt sich aber nur anwenden für Legirungen, welche sich beim Umschmelzen für sich (Legirungen von edlen Metallen oder solchen mit Kupfer) oder unter einer Kohlenstaubdecke (Werkblei) nicht verändern. Man schmilzt die Legirung, z. B. Brandstücke, für sich oder mit Kohlenstaub in einem hessischen oder Graphittiegel im Windofen[3]) (Taf. VIII, Fig. 151—154) unter Nachsetzen recht dünnflüssig ein, rührt die Masse mit einem Eisenstabe oder Löffel gut durch und holt mittelst des lehmüberzogenen, wohl an einem rechtwinklig gebogenen Arme befindlichen angewärmten Eisenlöffels oder eines mit der Zange gefassten kleinen Tiegels eine Probe vom Grunde auf heraus. Diese wird entweder:

α) granulirt (Granalienprobe), wenn die Substanz vom Wasser nicht verändert wird, indem man sie in dünnem Strahle in ein Gefäss (kupfernen Kessel) mit Wasser giesst, welches durch einen Besen in

---

1) B. u. h. Ztg. 1880, S. 52. 2) Bohrvorrichtung in Mitchell, pract. Assaying, 1868, S. 565.
3) Münzschmelzöfen in B. u. h. Ztg. 1880, S. 46.

rotirende Bewegung versetzt wird. Damit keine hohlen, Wasser einschliessenden Granalien entstehen, darf das Wasser nicht zu kalt sein und nicht zu stark gerührt werden; man unterlässt letzteres wohl ganz und giesst das Flüssige einfacher gleich durch den Reiserbesen. Die Granalien werden unter Zurücklassung der Stücke über Linsengrösse in einer kupfernen Schale gut getrocknet und etwa 5 g davon in Rübsamen- bis Linsengrösse zur Probirung abgewogen. Sollte man in gröberen Granalien einen mechanisch eingeschlossenen Wassergehalt vermuthen, so müsste man dieselben ausplatten, nochmals trocknen und in feine Streifen zerschneiden;

β) auf eine blanke Eisenplatte zu dünnen Streifen gegossen (Blei), welche man zerschneidet.[1]) Beim Eingiessen des Bleies in Formen würden sich beim Erkalten des Zains verschiedene Legirungen absondern und derselbe eine ungleiche Zusammensetzung erhalten. Man kann auch das flüssige Blei gleich aus dem Stechherde, nach vorherigem guten Umrühren, in kleine Formen, z. B. Ansiedescherben, füllen, die erhaltenen Zaine von einer Schicht u. s. w. unter Kohlenstaub umschmelzen und das Flüssige auf eine Eisenplatte ausgiessen.

Markus[2]) empfiehlt, von dem flüssigen Blei im Stechherde beim Ausschöpfen aus jedem Löffel abwechselnd oben, mitten und unten eine kleine, immer gleiche Menge Probe zu nehmen und in einen Einguss zu giessen. Die Zaine werden umgeschmolzen, das Flüssige umgerührt, mittelst eines thonüberzogenen Löffels eine Durchschnittsschöpfprobe genommen und der Rest des geschmolzenen Bleies auf einer Granulirtafel zerkleint. Die gewogene Schöpfprobe wird ganz abgetrieben und zur Controle von der Granulirprobe, je nach dem Silbergehalte des Bleies, 4—20 Probircentner à 5 g abgetrieben. Bei angestellten Versuchen differirten Schöpf- und Granalienprobe wenig, Aushiebproben aber bedeutend.

Zur Controle der richtigen Herstellung von Münzen[3]) nimmt man folgende Proben: die Barren- oder Aushiebprobe von den zu legirenden edlen Metallen; die Tiegel- oder Granalienschöpfprobe von der eingeschmolzenen Legirung; die Stockprobe von Ausschnitten der fertigen Münzen; die Cessalienprobe von den innerhalb eines gewissen Zeitraumes (monatlich oder vierteljährig) aufgesammelten, als fehlerhaft ausgeschlossenen Münzen, welche zusammengeschmolzen werden, worauf eine Granalienprobe genommen wird.

Verfahren.

8. Zurichten des Probirgutes. Die Zurichtung des von Legirungen genommenen Probirgutes durch Ausplatten und Zerschneiden der Blättchen, Granuliren u. s. w. ist bereits im vorigen Paragraphen erwähnt; das pulverförmige Probirgut von Substanzen, die keine Legirungen sind, — in Holztrögen oder, wenn das Probegut nass ist, besser in Gefässen von Metallblech aufbewahrt und darin nochmals gut unter einander gemengt — kann behufs seiner Zurichtung nachstehende Operationen erfordern:

Nässprobe.

1) Bestimmung des Nässegehaltes (Nässprobe). Man nimmt Probirgut aus der Mitte des Gefässes vom Boden weg herauf

1) B. u. h. Ztg. 1869, S. 278 (Brixlegg). 2) Oest. Ztschr. 1856, S. 101. 3) B. u. h. Ztg. 1880, S. 52, 223.

— weil das Wasser sich nach unten zieht und das Material oberflächlich trockener wird —, wägt dasselbe nach einem gewöhnlich dem Landesgewichte analog eingetheilten, aber verjüngten Probirgewichte, Nässprobirgewicht (§ 48), so viel Centner im Kleinen ein, als das Gewicht der Post beträgt, thut die Masse in eine etwa 28 cm lange, 22 cm breite und 6 cm tiefe Kupfer- oder Eisenpfanne mit Stiel, auch wohl in eine Porzellanschale, und erwärmt dieselbe auf einem Ofen unter öfterem vorsichtigen Umrühren mit einem Eisenspatel bei einer nicht viel über 100° C. (bis 120° C.) gehenden Temperatur so lange, bis das Pulver stäubt, eine darüber gehaltene kalte Glasplatte nicht mehr beschlägt und zwei nach einander vorgenommene Wägungen gleiche Resultate geben. Die Temperatur darf nicht so hoch gesteigert werden, dass Wasserdämpfe lebhaft entweichen, eingeschlossene organische Substanzen verkohlen oder ausser hygroskopischem Wasser sich andere Substanzen (Quecksilber, Schwefel, Arsen u. s. w.) verflüchtigen. Man stellt deshalb die Trockenpfanne sicherer, statt direct auf den eisernen Ofen, auf ein in einiger Entfernung darüber aus Drahtgeflecht gebildetes Trockengestell und legt ein Stückchen Papier in die Pfanne, welches sich nicht bräunen darf.

Beispiele.

In Přibram trocknet man 1 kg Probirgut in einer mit einer Zange gehaltenen Kupferschale direct über einem Kohlenfeuer bei einer 100° nicht viel übersteigenden Temperatur, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen und zwei Wägungen übereinstimmen. Die Schale wird direct auf den Bügel einer Wage gestellt und entspricht nach Wiederherstellung des Gleichgewichtes jedes auf den Bügel gelegte Gramm 0.1, jedes Dekagramm 1 Proc. Nässe.

In Freiberg wird 1 Nässprobircentner = 75 g Erz auf einem bis 100° C. erhitztem Eisenbleche ausgebreitet, wobei sich dann der Gewichtsverlust gleich in Procenten ergiebt.

Das Auswägen geschieht auf den Oberharzer und Freiberger Hütten bis auf 0.5 Proc.; der Nässegehalt wird in die Probenzettel (S. 8) eingetragen, auf das ganze beim Verwägen der Erzpost gefundene Gewicht (Nässgewicht) berechnet und von demselben zur Ermittelung des Trockengewichtes in Abzug gebracht, wobei Gewichtsbeträge unter der angegebenen Grenze nicht berücksichtigt werden.

Trocknen.

2) Trocknen des Probirgutes. Dasselbe geschieht in grösseren Mengen ähnlich wie bei der Nässprobe; geringere Quantitäten werden auf einem Uhrglase oder in einer Porzellanschale im Wasserbade (Taf. IV, Fig. 56, 57) bei 100° C. getrocknet. Reicht diese Temperatur nicht aus, so bedient man sich zur Erzielung höherer Temperaturen (bis 120° und mehr) eines Luftbades (Taf. IV, Fig. 58). Auch kann man das die Substanz enthaltende Porzellangefäss direct auf dem Sandbade oder in einem Stubenofen erwärmen und zur Beobachtung der Temperatur in ein daneben gestelltes, mit Messing- oder Kupferfeile gefülltes Messingschälchen an einem Stative ein Thermometer so einsenken, dass dasselbe den Boden berührt. Zur gleichzeitigen Trocknung mehrerer Proben lassen sich eine Trockenscheibe (Taf. IV, Fig. 60) oder Dampftrockenapparate (§ 33) anwenden.

Genügt eine Trockentemperatur überall nicht und bedarf es einer

Glühung, so geschieht dieselbe entweder in einem bedeckten Porzellantiegel oder in einem mit einem Ansiedescherben (Taf. VI, Fig. 75) bedeckten Bleischerben (Taf. VI, Fig. 93) im Muffelofen.

Glühen.

Bevor man die bei höherer Temperatur getrockneten oder geglühten Substanzen wägt, lässt man sie wohl in einem Exsiccator (§ 50, 6) erkalten, bei sehr hygroskopischen Substanzen (z. B. manchen Brennmaterialien) am besten zwischen zwei mit einer messingenen Klammer zusammengehaltenen Uhrgläsern (Taf. VII, Fig. 150).

Feinreiben.

3) Feinreiben und Sieben des Probirgutes. Von dem Probirgute wird eine hinreichende Menge (bis mehrere Pfund) sorgfältig getrocknet (S. 17) und unter thunlichster Vermeidung des Stäubens in einem bedeckten Mörser gestossen oder in einer gusseisernen Reibschale (Taf. VI, Fig. 116, 117) (seltener in einer bronzenen) so fein gerieben, dass bei weniger werthvollen Erzen (Blei-, Kupfer-, Zinnerzen u. s. w.) Alles durch ein Trommelsieb oder ein gewöhnliches Messingdraht- oder Haarsieb mit etwa 14—20 Löchern pro cm, dagegen bei werthvolleren Erzen (Silber-, Golderzen u. s. w.) durch ein Seide- oder Messingdrahtsieb mit 72—80 Löchern pro Linearzoll[1]) oder 28—32 Löchern pro cm hindurchgeht. Zur Vermeidung des Stäubens muss das Sieb mit einem Deckel oder mit Papier bedeckt werden, auch setzt man das Sieb wohl in einen geschlossenen Untersatz (Kapsel) mit Lederboden, wo dann aber leicht Staub in den Fugen sitzen bleibt und dieser bei einem nächsten Sieben das Material verunreinigt. Das Siebfeine wird in der Reibschale oder auf Glanzpapier gut durcheinander gemengt, noch ein paar Mal durch ein gröberes Probesieb gelassen und dann in hölzernen Büchsen, Blechbüchsen, Glasflaschen, in Papier- oder Leinwandpäckchen u. s. w. den Probirern übergeben.

Sieben.

Zuweilen bedient man sich in Laboratorien auch der Renette'schen Zerkleinerungsmaschine[2]), welche in einem am untersten Theile offenen Mörser besteht, in welchem sich eine Birne befindet, deren oberstes Ende sich excentrisch in kreisförmiger Bewegung mit einer Geschwindigkeit von 200 Schwingungen in der Minute bewegt. Meihe[3]) hat eine Schlagmaschine für Mineralien construirt, bei welcher in einem Gehäuse Schläger in entgegengesetzter Richtung rotiren.

Feinreiben harter Körper.

Sollten bei sehr harten Körpern Gusseisentheilchen in bedenklicher Menge mit abgerieben sein, so müssen diese mittelst eines Magnetes aus dem Pulver grösstentheils ausgezogen werden; bei vollständigem Ausziehen bleibt an den kleinsten Theilen leicht Erzpulver hängen. Nöthigenfalls müssen zum Zerkleinen sehr harter Körper Reibschalen von Stahl, Achat, Porphyr oder Feuerstein oder zur vorläufigen gröblichen Zerkleinerung ein Stahlmörser (Taf. VI, Fig. 118) angewandt werden.

---

1) Die feinsten Drahtgeflechte bis zu 110 Löchern pro Linearzoll, 40 Löcher pro cm, sind u. A. zu erhalten bei John Staniar & Co. zu Victoria Wire Works in Manchester (B. u. h. Ztg. 1862, S. 242). Bei den englischen Kupferproben verwendet man Siebe mit 40—60 Löchern pro Zoll (15—23 Löcher pro cm). Handsieb von Josse in B. u. h. Ztg. 1868, S. 422. Classirtrommel ebend. 1868, S. 429. 2) Kerl, Thonwaarenindustrie 1879, S. 151. Ztschr. f. ges. Thonwaarenindustrie 1877, Nr. 4. Thonindustrieztg. 1881, Nr. 3. Die Maschine ist u. A. zu beziehen von Ashhöver & Co. zu Annen in Westphalen. 3) D. R. P. Nr. 12388. Chem. Ztg. 1881, Nr. 10. S. 162.

Feinreiben spröder u. geschmeidiger Substanzen.

Kommen in Erzen neben spröden Substanzen geschmeidige vor (z. B. gediegen Silber, Chlorsilber, Kupfer u. s. w. in Erzen, Blei in Lechen, Speisen und Schlacken u. s. w., edle Metalle in Krätzen u. s. w.), welche sich ausfletschen und nach dem ersten Aufreiben theilweise auf dem Siebe zurückbleiben, so reibt man die zurückgebliebenen Theile bei Vorhandensein harter Gangart (Quarz) so lange mit neuen Quantitäten von dem schon durch das Sieb gegangenen Erze u. s. w. in der Reibschale, bis sie vollständig durch das Sieb gehen. Lässt sich dies, wie bei Anwesenheit weicher Gangarten, nur mit einem grossen Zeitaufwande und mit der Gefahr, dass abgeriebene Theile von der eisernen Reibschale in bemerklicher Menge ins Probirgut gelangen, erreichen, so verringert man den Rückstand wenigstens so weit, dass derselbe auf einmal probirt, z. B. angesotten werden kann. Siebgröbe und Siebfeines sind dann, nachdem nöthigenfalls Eisentheile mit einem Magnete ausgezogen, zu wägen, in beiden der Metallgehalt separat zu bestimmen und aus beiden der Durchschnittsgehalt zu berechnen[1]) (s. Krätzproben S. 13). Das Siebfeine wird, um eine möglichst homogene Masse zu erhalten, vor dem Probiren auf Glanzpapier durcheinander gemengt und noch mehrmals durch ein gröberes Sieb hindurch gelassen.

Sternberger[2]) empfiehlt, was aber zu weniger genauen Resultaten führt, in solchem Falle das Probirgut durch ein gröberes Sieb zu schlagen, wobei ein Theil der geschmeidigen Substanzen schon zurückbleibt, das Siebfeine auf ein feineres Sieb zu bringen, wobei abermals geschmeidige Gröbe erfolgt, und so das Siebfeine noch wiederholt durch immer feiner werdende Siebe zu treiben, dann sämmtliche geschmeidige Gröbe zu sammeln, diese sowie auch das Siebfeine zu wägen und aus beiden den Metallgehalt für sich zu bestimmen.

Mit den beschriebenen Operationen 1—3 hört gewöhnlich die Zurichtung des Probirgutes auf und wird dasselbe in Holzbüchsen, Gläsern, Leinwandsäckchen u. s. w. wie bemerkt aufbewahrt. In besonderen Fällen kann noch die folgende Operation des Schlämmens erforderlich werden.

Zweck.

4) Schlämmen oder Sichern des Probirgutes. Zur Entfernung von das auszubringende Metall sonst verunreinigenden Substanzen (gerösteter Zinnstein), bei metallarmen Geschicken zur Entfernung der specifisch leichteren erdigen Bestandtheile (Zinnzwitter, Golderze), zur besseren Erkennung von auf das zu wählende Probirverfahren u. s. w. influirenden metallischen Beimengungen (Ansiedeprobe für Silbererze), zur Erzielung eines gleichmässigen Kornes (Smalteproben) u. s. w. nimmt man zuweilen ein Schlämmen des Probirgutes in nachstehender Weise vor:

Schlämmen im Glascylinder.

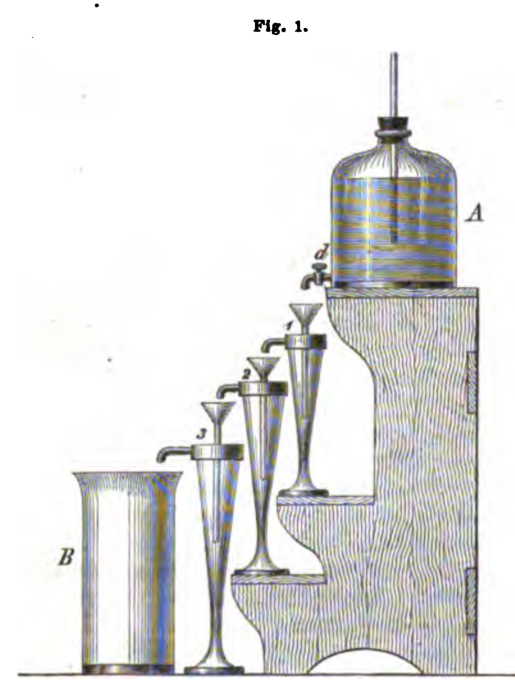
a) Man rührt die Substanz in einem Glascylinder mittelst eines Rührstabes im Wasser auf, lässt die Flüssigkeit etwa 1 Minute in Ruhe, decantirt in ein Glasgefäss, giesst das Decantirte nach einiger Zeit wieder ab und kann auf diese Weise in den Absätzen aus der decantirten Trübe verschiedene Korngrössen erzielen (Smalteproben), insofern man die Trübe als unnutzbar überall nicht weggiesst. Durch wieder-

1) Percy, Metallurgy, Gold and Silver. I Part. London 1880, p. 250. 2) Oest. Ztschr. 1855, S. 129.

holtes Aufrühren des nöthigenfalls noch weiter zerkleinten Rückstandes im ersten Cylinder lassen sich die feineren und specifisch leichteren Theile zumeist entfernen. — Bequemer sind selbstthätige Schlämmapparate, wie z. B. der Schulze'sche (Fig. 1), bei welchem aus einer Mariotte'schen Flasche *A* durch den Hahn *d* continuirlich Wasser auf das Schlämmgut im Spitzglase 1 fliesst, wo sich dann in den Gläsern 2 und 3 verschiedene Korngrössen und die feinsten Theile im Becherglase *B* absetzen. — Eine andere Vorrichtung besteht in einem hohen Fusscylinder mit mehreren seitlichen Hahnstutzen über einander; durch ein langes Trichterrohr lässt man aus einem Wasserreservoir einen continuirlichen Wasserstrom bis auf den Boden des Cylinders fliessen, während man den obersten Hahn öffnet.

im Schulze-schen Apparat.

Fig. 1.



im Sichertrog.

b) Man thut die Substanz, z. B. Zinnstein, auf das obere breite Ende eines sich nach unten verjüngenden muldenförmigen Sichertroges (Taf. VI, Fig. 120) von etwa 430 mm Länge, 195 mm Breite und 30 mm Vertiefung (für Golderze hat der Trog wohl noch geringere Längen- und Breitendimensionen, Fig. 121), rührt das Pulver mit Wasser an und leitet aus einem Hahne ununterbrochen Wasser in dünnem Strahle zu. Dabei fasst man das schmale Ende des Troges mit der linken Hand, neigt den Trog etwas nach dem breiteren Ende, giebt mit der rechten Hand an letzteres einen Stoss und hebt dieses gleichzeitig etwas, wo dann die leichteren Theile wie auf einem Stossherde weggeschwemmt werden. Man wiederholt diese Procedur (Neigen des breiten Endes, Daranklopfen und Heben desselben) so oft, bis die Probesubstanz hinreichend gereinigt ist (sächsische Zinnerze). — Auch geschieht das Sichern wohl in einer eisernen muldenförmig vertieften Schaufel von 400 mm Länge und gleicher Breite, indem man in derselben zum Probirgute Wasser giebt und der Schaufel eine zweifache Bewegung ertheilt, eine rotirende zum Abschlämmen der leichteren Theile und eine von oben nach unten und von vorn nach hinten gehende, um die schwereren Theile von den zurückbleibenden leichteren noch auf dem Troge an verschiedenen Stellen anzusammeln (Cornische Zinnerz-Sicherprobe).

Das Ausgeschlämmte lässt sich nach physikalischen Kennzeichen mit der Loupe oder auch mittelst des Löthrohres näher untersuchen (z. B. bei Silbererzen vor der Ansiedeprobe behufs Normirung des erforderlichen Bleizusatzes nach auf angegebene Weise erkannten Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen).

B. Einwägen des Probirgutes und Auswägen der Könige u. s. w.

Regeln b. Wägen.

9. Allgemeines. Von einem richtigen Wägen hängt die Richtigkeit des Resultates der Probe wesentlich ab. Als allgemeine Regeln beim Wägen gelten unter der Voraussetzung der Richtigkeit der Wage (§ 47) und der jedesmaligen vorherigen Prüfung auf ihren Gleichgewichtszustand, nöthigenfalls durch Umschalen, folgende: die Substanz darf nicht warm oder heiss gewogen werden, weil sie sonst zu leicht wiegt, indem eine die Wagschale hebende Luftströmung entsteht und der hygroskopische Zustand der Substanz variirt; der Körper darf aus einem kälteren Raume nicht in einen wärmeren gebracht werden, weil er sonst wegen Aufnahme niedergeschlagenen hygroskopischen Wassers schwerer erscheint; beim Einwägen legt man die Gewichte auf die linke, beim Auswägen auf die rechte Wagschale und verfährt beim Auflegen der Gewichte streng systematisch, so dass das zu ermittelnde Gewicht in immer engere Grenzen gebracht wird. Beim Aufbringen und Abnehmen von Gewichten oder Probirgut muss die Wage meist arretirt sein, und man controlirt im ersteren Falle die Menge der aufgelegten Gewichte dadurch, dass man nach den im Gewichtskasten vorhandenen Lücken die fehlenden Gewichte zusammenrechnet und diese Operation nach dem Einlegen der Gewichte nochmals wiederholt. Das Abwägen der Substanz geschieht nicht direct auf der Wagschale, sondern in Uhrgläsern oder Schälchen, bei voluminöseren Stoffen auch wohl in Schiffchen von dünnem Messingblech (Taf. VI, Fig. 113) oder Porzellan (Taf. VI, Fig. 114). Bei öfterem Gebrauche ein und desselben Gefässes beim Abwägen wendet man entsprechende Tarastücke aus Glas an; sonst bedient man sich beim Tariren zweckmässig des Flintenschrotes oder Kornbleies.

Die Menge der abzuwägenden Substanz richtet sich nach deren Beschaffenheit und Reichhaltigkeit. Je mehr Substanz man verwendet, um so genauer fallen im Allgemeinen die Resultate aus, doch setzen die Grösse der Probirgefässe und die in den Probiröfen zu erzielenden Temperaturen hierbei häufig eine Grenze.

Einwägen.

A) Das Verfahren beim Einwägen ändert sich, je nachdem die Probesubstanz in Pulverform oder in Streifen oder Schnitzeln vorhanden ist.

Pulverförmige Körper.

1) Beim Einwägen pulverförmiger Substanzen wird das gehörig zugerichtete trockene Probemehl auf Glanzpapier aus der Probenbüchse u. s. w. zu einem Haufen aufgestürzt, dieser mit dem Probenlöffel in spiralförmigen Windungen ausgebreitet, dann nach der Mitte hin wieder in radialen Streifen zusammengezogen und aus dem neu entstandenen Haufen von unten nach oben herauf der Probenlöffel ge-

füllt. Auf ungarischen Hütten dienen Thonschalen, sog. Mehlscherben, von 100—120 mm oberem und 80—100 mm unterem Durchmesser bei 40—45 mm Höhe zur Aufnahme der Probemehle und Probeposten beim Einwägen. Bei auf die linke Wagschale gelegtem Gewichte zieht man die Einwiege-Wage etwas auf, so dass sich die rechte Wagschale ein wenig hebt, und lässt nun aus dem Probelöffel durch leises Klopfen an dessen Stiel vorsichtig so viel Probemehl in das auf der Wagschale stehende Schälchen gelangen, bis dieselbe eben beginnt sich zu neigen. Sodann arretirt man die Wage, nimmt etwas Probemehl wieder aus der Schale, zieht auf und lässt nun mit grösster Vorsicht aus dem Löffel wieder so viel Mehl zulaufen, dass die Wage bei hinreichender Geübtheit des Probirers im Gleichgewichte bleibt, wenn sie wieder arretirt und aufgezogen ist. Wenn dieses noch nicht der Fall, so muss dieses Manipuliren bis zu eintretendem Gleichgewichte fortgesetzt werden. Dann wird der Inhalt des mit einem Stiele versehenen oder mit einer Pincette gefassten Schälchens in die Mengkapsel (S. 24), das Probirgefäss u. s. w. entleert. Bei Anwendung von Tuten bedient man sich zum Einbringen des Probirgutes zweckmässig eines Metallblechtrichters, am Contacte der cylindrischen Röhre und der Trichtererweiterung äusserlich mit einem Blechringe versehen, welcher sich auf den Hals der Tute auflegt.

Müssen grössere Mengen Substanz abgewogen werden, so geschieht dies in einem auf einer grösseren Wage mit Kornblei u. s. w. tarirten Uhrglase, z. B. bei Salpeterproben.

Getrocknete hygroskopische Substanzen, z. B. Braunstein, thut man noch heiss in 12—14 cm lange und 8—10 mm weite einseitig zugeschmolzene Glasröhren, verkorkt diese, lässt erkalten, wägt die Röhre nebst Inhalt, schüttet eine entsprechende Menge Probirgut ins Probirgefäss, wägt das Röhrchen wieder und erfährt aus der Differenz die angewandte Menge Probirgut; auch kann das Probirgut im Exsiccator (S. 18) erkaltet sein.

Metallstreifen.

2) Beim Einwägen von in dünnen Streifen vorhandenen Metallen und Legirungen zerschneidet man dieselben mit der Scheere über einer Kupferschale

a) in kleinere Stückchen (Schnitzeln), bringt dieselben in das Wagschälchen und bewirkt das Einstehen der Wage durch Hinzuthun oder Wegnehmen kleiner Splitterchen. Dieses Verfahren erfordert viel Geduld, wenn z. B. wie bei den Gay-Lussac'schen Silberproben auf $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ mg genau gewogen werden soll, die Silbersplitterchen können im Halse der Probirflasche oder in dem Trichter, durch welchen sie in dieselbe gebracht werden, anhaften und man kann ihre Reinheit weniger gut beobachten. Folgendes Verfahren ist bei Silber- und Goldlegirungen vorzuziehen:

b) Der auf der Oberfläche rein abgekratzte, mit den Fingern nicht mehr zu berührende Streifen wird zu 2—3 Stückchen von dem ungefähr zu erzielenden Gewichte geschnitten und diese auf die Wage gebracht. Sind sie zu leicht, so ersetzt man eins der Stücke durch ein schwereres, sind sie zu schwer, so kneipt man mit einer Metallscheere etwas ab, so dass man aber ein noch etwas reichliches Gewicht erhält. Sodann

streicht man ein mit der Zange gefasstes Stück über eine Feile, klopft zum Abschütteln der Metallfeilspäne an die Zange, wägt wieder und wiederholt dies nöthigenfalls so oft, bis die Legirung noch um ein Minimum zu schwer ist, welches durch Abreiben eines Stückchens auf einem mattgeschliffenen Kieselschiefer beseitigt wird. Da durch das Feilen die Stücke warm werden, so wechselt man mit dem Streichen derselben auf der Feile ab und nimmt das Resultat der Wägung dann erst als richtig an, wenn die Wage mindestens zwei Minuten lang im Gleichgewichte geblieben ist.

c) In Granalienform (S. 15) vorhandene Substanzen lassen sich bequem abwägen.

Zuschläge.

3) Zuschläge werden auf einem tarirten Uhrglase, einem Schiffchen oder Horngefäss eingewogen, nicht auf Gefässen von Metall oder Legirungen, wenn dieselben von der Substanz angegriffen werden. Aus gleichem Grunde darf das Abwägen auch nicht direct auf der metallenen Wagschale geschehen. — Zuweilen genügt nur ein Messen der Zuschläge, wenn es auf genaue Gewichtsmengen nicht ankommt. Man wägt dann einmal die betreffende Menge des Zuschlages ab und markirt in einem Gefässe (Probirscherben, Probelöffel u. s. w.) das davon eingenommene Volumen (z. B. Abmessen von Potasche, schwarzem Flusse u. s. w. in einem Bleischerben, von silberfreiem Kornbleie bei der Ansiedeprobe in mit Nummern versehenen geaichten Probelöffeln oder in einer an der einen Seite mit Stöpsel geschlossenen Glasröhre, deren anderes Ende einen mit Scala versehenen Holzcylinder aufnimmt).

Auswägen.

B) Beim Auswägen der Könige, Silber- oder Goldkörner u. s. w. legt man dieselben mit der Pincette auf das Schälchen der linken Wagschale und die Gewichte auf die rechte, indem man beim Auf- und Ablegen der letzteren jedesmal die Wage arretirt. Von den Minimalgewichten, bis zu welchen man bei verschiedenen Metallen auswägt, war bereits die Rede (S. 8).

C. Beschicken des Probirgutes.

Verfahren.

10. Allgemeines. Das Beschicken, das Vermengen des Probirgutes mit Zuschlägen, welche eine reducirende, oxydirende, solvirende, präcipitirende oder concentrirende Wirkung ausüben sollen, kann geschehen

1) direct im Probirgefässe, indem man darin entweder

a) das Probirgut zu unterst und darauf der Reihe nach die einzelnen Zuschläge thut, ohne umzurühren; es wird bei diesem Verfahren Arbeit gespart und einem Emportreiben von Probirgut beim etwaigen Aufblähen der Zuschläge in der Hitze entgegen gewirkt (Beschickungen mit einem Kohlenstoffgehalte, z. B. bei der Bleiprobe mit Potasche, Mehl und Eisen, bei der Kupferprobe mit schwarzem Flusse, Borax und Glas u. s. w.); oder

b) das Probirgut mit den Zuschlägen mittelst eines Spatels umrührt, wenn kein Aufblähen zu befürchten ist und um eine kräftigere Reaction der Agentien zu erzielen (z. B. bei der Ansiedeprobe, der

Bleiprobe mit Potasche). Das Umrühren geschieht über Glanzpapier und verfährt man bei Anwendung von Probirscherben (grosse und kleine Bleischerben, Ansiedescherben) wohl so, dass man den Scherben zwischen den Fingern dreht und mit dem Spatel, stets den Boden berührend, die Masse in die Höhe hebt.

2) Ausserhalb des Probirgefässes, indem man, namentlich bei Anwendung von Tuten, Probirgut und Zuschläge

a) in einer Mengkapsel ohne Stiel (Fig. 2 u. Taf. VI, Fig. 126) von etwa 140 mm Länge und 40 mm Weite mit einem Spatel innig mengt und die Masse durch deren etwa 20 mm weiten Schnabel unter

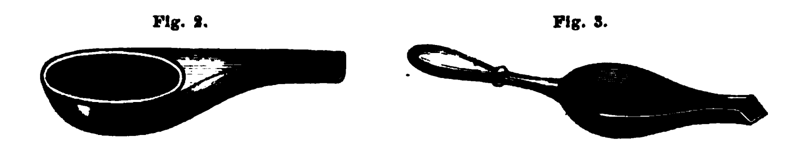


Fig. 2. Fig. 3.

Nachhilfe mit einem Borstenpinsel in die Tute entleert. Eine Mengkapsel mit Stiel und nach oben offenem Halse (Fig. 3 u. Taf. VI, Fig. 126b) wendet man an, wenn man die Beschickung u. s. w. in die im geheizten Ofen stehenden Probirgefässe entleeren will (Bleiprobe im eisernen Tiegel, englische Kupferprobe). Man ordnet dann wohl die Beschickungsbestandtheile in der Mengkapsel in einer gewissen Reihenfolge hinter einander an;

b) in einer Reibschale von Metall (Stahl, Gusseisen, Messing) oder Stein (Porzellan, Achat, Serpentin) je nach der Härte der Substanz zusammenreibt, wenn es darauf ankommt, kräftige chemische Reactionen durch möglichst innige Berührung der Substanzen zu erzielen (Eisenproben, Zinnproben u. s. w.).

Zweck.

Das Beschicken hat den Hauptzweck, durch geeignete Zuschläge zum Probirgute die Ausscheidung des auch im Grossen auszubringenden Metalles zu veranlassen (z. B. Blei, Antimon, Wismuth, Quecksilber durch Eisen) oder die Schlackenbildung zu begünstigen oder beides zugleich. Stöchiometrische Berechnungen (siehe die Aequivalentgewichte in Tabelle I des Anhanges) und die Lehren von der Schlackenbildung sind dabei von Nutzen. Die hauptsächlichsten derselben sind nachstehende [1]:

Theorie der Schlackenbildung.

Constitut. der Schlacken.

1) Die Schlacken bestehen aus Doppelsilicaten, Verbindungen mehrerer einfacher Silicate, welche einzeln eine bestimmte chemische Zusammensetzung haben (z. B. $2\,CaO, 3\,SiO_2$; CaO, SiO_2; $2\,Al_2O_3, 3\,SiO_2$ u. s. w.), sich aber in gewissen Grenzen in unbestimmten Verhältnissen vereinigen, so dass für die ganze Schlackenzusammensetzung nicht immer eine chemische Formel aufgestellt werden kann.

Silicirungszustände.

2) Die angedeuteten Grenzen [2]) pflegen zwischen Tri- und Subsilicaten zu liegen und lassen sich die Silicate nach dem Verhält-

1) Winkler, Erfahrungssätze über Bildung der Schlacken. Freiberg 1827. Kerl, Handb. d. metallurg. Hüttenkunde. 2. Aufl. 1861, Bd. I, S. 810. Dess. Grundr. d. allgem. Hüttenkunde, 1880, S. 390. Plattner in Morbach's Anwendung der erwärmten Gebläseluft. Leipzig 1840.
2) Man hat den Kieselsäuregehalt der Schlacken ausser durch die Analyse einfacher durch Bestimmung ihres specifischen Gewichtes ermitteln wollen (B. u. h. Ztg. 1859, S. 45; 1864, S. 145 1880, S. 354).

nisse des Sauerstoffes der Kieselsäure zu dem der Basen wie folgt classificiren, je nachdem man die Zusammensetzung der Kieselsäure[1]) zu $Si\,O_3$ oder $Si\,O_2$ annimmt:

$$RO, Si\,O_3 = R_2\,O_3, 3\,Si\,O_3 \text{ oder } 2\,RO, 3\,Si\,O_2 = 2\,R_2\,O_3, 9\,Si\,O_2,$$
$$3\,RO, 2\,Si\,O_3 = R_2\,O_3, 2\,Si\,O_3 \text{ „ } RO, Si\,O_2 = R_2\,O_3, 3\,Si\,O_2,$$
$$3\,RO, Si\,O_3 = R_2\,O_3, Si\,O_3 \text{ „ } 2\,RO, Si\,O_2 = 2\,R_2\,O_3, 3\,Si\,O_2,$$
$$6\,RO, Si\,O_3 = 2\,R_2\,O_3, Si\,O_3 \text{ „ } 4\,RO, Si\,O_2 = 4\,R_2\,O_3, 3\,Si\,O_2.$$

Die Basen RO in den Schlacken sind hauptsächlich CaO, MgO, FeO, MnO, zuweilen BaO, K_2O, Na_2O, sowie die Oxyde der auszubringenden Metalle, wie PbO, CuO, Cu_2O; die Basen R_2O_3 sind meist nur durch Al_2O_3 vertreten, selten durch Fe_2O_3 und Mn_2O_3. Als Stellvertreter der SiO_2 erscheinen zuweilen in geringen Mengen P_2O_5, SO_3, As_2O_5, Sb_2O_5, SnO_2, WoO_3, TiO_2, MoO_3. Ausserdem finden sich in den Schlacken zuweilen Quarz, Fluormetalle ($CaFl_2$) und Schwefelmetalle (CaS, BaS, FeS), welche letztere entweder als mechanische Beimengungen (Leche) deutlich sichtbar sind oder, selbst mit bewaffnetem Auge nicht wahrzunehmen, in Folge mechanischer Molekularwirkung nach Analogie der Diffusionserscheinungen auf nassem Wege in der Schlacke sich auflösen (ähnlich wie Kupferoxydul im Gaarkupfer), ohne damit zu sogenannten Sulphosilicaten chemisch verbunden zu sein.[2])

3) Hinsichtlich der Schmelzbarkeit der Silicate ist Nachstehendes bekannt:

Schmelzbarkeitsverhältnisse.

a) Die Kieselsäure und die einfachen Basen der alkalischen Erden und der Erden sind nach Plattner in den gewöhnlichen metallurgischen Feuern unschmelzbar und auch die einfachen Silicate derselben noch so strengflüssig, dass sie sich zur Schlackenbildung als solche nicht eignen, wohl aber zum Ofenbaumaterial (Sandstein, Thon, Magnesitziegel) und für feuerfeste Probirgefässe (Kupfer- und Eisentuten u. s. w.). Am strengflüssigsten sind die Thonerdesilicate (bei 2400° C. sich bildend), dann folgen der Reihe nach die Silicate der Talkerde (2200—2250°), der Baryterde (2100—2200°), der Kalkerde (2100—2150°), des Kupferoxyduls, des Eisen- und Manganoxyduls (1789—1832°), des Bleioxyduls (1107°) und der Alkalien. Die Bi- und Trisilicate der alkalischen Erden und Erden sind leichtschmelziger, als die Singulo- und Subsilicate, am leichtschmelzigsten die Bi- und Trisilicate der Kalk- und Baryterde, weniger die der Magnesia und noch weniger die der Thonerde. Nach neueren Untersuchungen von Schertel[3]) liegen die Schmelzpunkte obiger Silicate tiefer, derjenigen mit Baryterde, Kalkerde, Magnesia und Thonerde bei 1444°. Die Schmelzpunkte von Freiberger Schlacken von verschiedenen Arbeiten lagen zwischen 1030—1326°.

Nach Richters[4]) wird das Thonerdebisilicat in seiner Strengflüssigkeit am meisten beeinträchtigt durch Magnesia, dann folgen Kalk, Eisenoxydul und zuletzt Kali, und zwar sind in ihrem Einflusse auf

1) Ueber die chemische Zeichensprache: Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 14, 225; B. u. h. Ztg. 1870, S. 191; 1872, S. 201, 207, 253, 313, 352 (v. Kerpely); 1878, S. 72 (v. Kobell); 1879, S. 389 (Kraut); Dingl. 212, 145 (Fischer). 2) B. u. h. Ztg. 1864, S. 316. 3) Freiberg. Jahrb. 1879, S. 154. B. u. h. Ztg. 1879, S. 126; 1880, S. 87. 4) Dingl. 191, 59.

die Schmelzbarkeit der kieselsauren Thonerde 20 Thle. Magnesia gleichwerthig 28 Thln. Kalkerde, 40 Thln. Eisenoxyd und 47 Thln. Kali. — Nach neueren Untersuchungen von Bischof[1]) zeigt sich Magnesia in Schmiedeeisenschmelzhitze (S. S.) und in annähernder Platinschmelzhitze (P. S.) bis auf eine äussere Verdichtung unschmelzbar, ja selbst bei äusserlicher Berührung mit feuerfester Thonmasse. Kalkerde zeigt in S. S. eine Haut und zergeht in annähernder P. S. in Berührung mit Thonmasse. Thonerde ist in S. S. vollkommen unschmelzbar. Eisenoxyd beginnt in S. S. auf Platin bereits zu schmelzen. Kieselsäure verhält sich in S. S. schmelzbarer wie Magnesia und auch wie Kalk, verträgt aber noch Erhitzung in annähernder P. S. auf einer Thonscheibe. Phosphorsäure schmilzt in S. S. vollständig und schon bei geringerem Hitzgrade, so dass die genannten Körper hinsichtlich ihrer Schmelzbarkeit in nachstehender Reihe folgen: Thonerde, Magnesia, Kalk und Kieselsäure, dann wesentlich tiefer Eisenoxyd und noch mehr Phosphorsäure. Magnesia und Kieselsäure: gleiche Theile zeigen in S. S. deutliche Schmelzung, wachsend mit dem Kieselsäurezusatze bis zu einem hohen Gehalte, wo dann die Kieselsäure wegen ihrer hohen Schmelzbarkeit als solche in ihre Rechte tritt. Magnesia und Phosphorsäure: letztere giebt mit ersterer erheblich früher- und mit der grösseren Menge um so völliger eintretende schmelzbare Verbindungen, als die Kieselsäure. Magnesia und Thonerde: in Silberschmelzhitze in verschiedenen Verhältnissen haltbar, auch in unmittelbarer Berührung mit Thon, sowie selbst in S. S.; in derselben Temperatur im Platindrahtöhr nur geringe Unterschiede bemerkbar. Magnesia und Kalkerde äussern in S. S. keine beträchtliche Schmelzwirkung aufeinander, doch haben die Proben mit vorherrschendem Kalkgehalte das Ansehen einer, wenn auch erst beginnenden Schmelzung. Magnesia und Eisenoxyd: letzteres giebt mit ersterer in S. S. alsbald eine schmelzbare Verbindung, deren Schmelzbarkeit mit der Eisenmenge steigt. Kalkerde und Kieselsäure: bei 5 Proc. von letzterer ölige Masse, bei 10—25 Proc. desgl., abgerundet, bei 50 Proc. weisses Email. Kalk und Kieselsäure schmelzen danach bedeutend früher, als die Magnesiaverbindung. Kalkerde und Phosphorsäure: es erstehen eher, als mit Magnesia, völlig schmelzbare Verbindungen. Kalk- und Thonerde: es entstehen leichter schmelzbare Verbindungen, als mit Magnesia, und äussert sich diese grössere Schmelzbarkeit nicht allein sofort bei einem nur geringen Thonerdezusatze, sondern wächst auch selbst theils bis zu einer recht hohen Zusatzmenge, indem selbst 300 Proc. Thonerde noch eine opalartige, wenn auch sichtlich recht zähflüssige Masse geben. Kalkerde und Eisenoxyd: ähnliches Verhalten, wie bei Magnesia, doch lässt sich immerhin eine leichtere Schmelzbarkeit erkennen. Im Allgemeinen sind die Gemenge um so schmelzbarer, je zusammengesetzter sie sind. Als energischstes Schmelzmittel erscheint der Kalk, welcher diesen Einfluss nicht nur den Säuren, sondern auch den Basen gegenüber deutlich zeigt, wodurch derselbe sich von Magnesia wesentlich unterscheidet. Die Thonerde spielt gewissermaassen und selbst endlich dem Kalke

1) Dingl. 196, 438; 237, 136.

gegenüber eine Zwitterrolle. Thonerde und Magnesia ergänzen sich oder unterstützen sich in beachtenswerth günstiger Weise.

b) Zur Schlackenbildung geeignet sind nur die leichtschmelzigeren Doppelsilicate, von denen diejenigen mit Basen von der Zusammensetzung RO, RO meist strengflüssiger sind, als solche mit RO, R_2O_3. Am schwerschmelzigsten sind nach Plattner die Doppelsilicate der Baryt- und Kalkerde (bei 2100° C. sich bildend), dann folgen die der Baryt- und Thonerde (2050°), der Kalk- und Talkerde (2000°), der Kalk- und Thonerde (1918—1950°). Letztere beiden Erden bilden meist die Grundlage der Schlacken und geben nach Bodemann in Verbindung mit Kieselsäure die leichtschmelzigste Schlacke als Bisilicate von der Zusammensetzung

$$4(CaO, SiO_2) + Al_2O_3, 3SiO_2 \text{ oder } 4CaSiO_3 + Al_2Si_3O_9$$

entsprechend

56 Proc. Kieselsäure,
30 „ Kalkerde,
14 „ Thonerde

und etwa von der Schmelztemperatur eines halbirten Holzkohlenroheisens. Als sehr leichtschmelzige Silicate bezeichnen noch Plattner die Zusammensetzung von 40.1 SiO_2, 37.2 CaO und 22.7 Al_2O_3, Berthier 57.2 SiO_2, 26.5 CaO und 16.3 Al_2O_3.

Müssen die Schlacken in einem vorliegenden Falle strengflüssiger sein (z. B. beim Eisenhohofenbetriebe mit schwefelhaltigen Cokes oder solchen Erzen), so braucht man nur die Zusammensetzung des Bisilicates zu verändern, und zwar geschieht dies immer durch Vermehrung des Kalkzuschlages. Zwar würde auch durch Erhöhung des Kieselsäure- oder des Thonerdegehaltes eine grössere Strengflüssigkeit eintreten, allein in ersterem Falle würde leichter Veranlassung zur Verschlackung des auszubringenden Metalles und zur Reduction von Silicium gegeben, während schon eine geringe Steigerung des Thonerdegehaltes die Strengflüssigkeit bedeutend erhöht. Müsste sehr viel Kalk zugeschlagen werden, so könnte die dadurch entstehende Vermehrung der Schlackenmenge unvortheilhaft sein, in welchem Falle man zweckmässig einen magnesiahaltigen Kalk (Dolomit) oder Magnesit anwendet. Die Magnesia[1]) spielt eine eigenthümliche Rolle. Während sie in grösseren Mengen ein Kalk- und Thonerde-Silicat strengflüssiger macht, so befördern geringe Mengen (nicht viel über 5 Proc.) die Schmelzbarkeit. Nach Erdmenger[2]) geht nicht Kieselsäure mit Thonerde, Kalkerde und Magnesia bei Dolomitzuschlag eine Verbindung ein, sondern blos mit dem Kalke und der Thonerde, und es lagert sich zwischen den gesinterten Partikeln in regelmässiger Vertheilung die unschmelzbare Magnesia und verhütet auch das Schwinden, z. B. bei Anfertigung basischer Ziegeln.

Bedarf es leichtflüssigerer Schlacken, als das Bisilicat der Kalk- und Thonerde ist (z. B. bei Blei- und Kupferhüttenprocessen), so giebt man Zuschläge von schweren Metalloxyden (Eisen- und Manganoxydul) oder von Alkalien (beim Probiren). — Auch wird im

1) B. u. h. Ztg. 1881, S. 197 (Ledebur). 2) Thonindustr.-Ztg. 1879, Nr. 25, S. 225.

Allgemeinen die Flüssigkeit befördert, je mehr verschiedene Basen, namentlich schwere Metalloxyde, in die Schlackenzusammensetzung eingehen, und in dieser Beziehung kann auch ein geringer Magnesiagehalt (S. 27) neben Kalk- und Thonerde förderlich wirken.

Die Thonerde hat die Eigenschaft, einmal als Base die Kieselsäure zu sättigen, dann als Stellvertreter für letztere sich mit Basen zu sogenannten Aluminatschlacken[1]) zu vereinigen. In den meisten Silicatschlacken findet sich die Thonerde bis zu etwa 18 Proc.; steigert man ihre Menge, so nimmt die Strengflüssigkeit unverhältnissmässig zu. Wenn nun (z. B. beim Verschmelzen thonerdereicher Kohleneisensteine in Westphalen und Schottland) Schlacken mit bis 30 Proc. Thonerde gefunden werden, so erlangen dieselben den gehörigen Grad der Schmelzbarkeit theilweise durch einen grösseren Gehalt an Eisen- oder Manganoxydul.

In Betreff der bislang als richtig angesehenen Erfahrung, dass zur Erzeugung einer Schlacke eine höhere Temperatur erforderlich ist, als zum Umschmelzen einer bereits fertig gebildeten, hat Percy neuerdings die Bemerkung gemacht, dass man beim Zusammenschmelzen der Ingredienzen wegen minderer Wärmeleitung ungleich mehr Zeit brauche, als zum Schmelzen des bereits gebildeten Silicates, aber daraus keineswegs folge, dass sie nicht bei gleicher Temperatur schmelzen.

Merkmale f. d. Silicirungsgrad d. Schlacken.

4) Hinsichtlich sonstiger Eigenschaften sind die Trisilicatschlacken zähflüssig (sehr saiger), lassen sich zu Fäden ziehen, erstarren sehr langsam, ohne zu zerspringen, und lassen sich deshalb in Formen kneten, haben bei meist erdigen Basen nach dem Erstarren ein helles, glasiges Ansehen, muscheligen Bruch und geringes specifisches Gewicht, sind durchsichtig oder durchscheinend und werden von Säuren nur wenig zersetzt.

Die Subsilicatschlacken, meist mit Basen von schweren Metalloxyden, namentlich Eisenoxydul (mit Erdbasen würden sie zu strengflüssig sein), schmelzen bei niedrigerer Temperatur, sind dünnflüssig (sehr frisch), erstarren rasch, zerspringen dabei, und haben bei dunkler Farbe, metallischem oder halbmetallischem Glanze ein bedeutendes specifisches Gewicht, wenn vorwaltend schwere Metalloxyde als Basen auftreten; an solchen arme, aber an Kalk reiche Schlacken haben einen erdigen Bruch und zerfallen leicht an der Luft. Von Säuren werden die Subsilicate unter Abscheidung gelatinöser Kieselsäure rasch zersetzt. Sie greifen das kieselsäurereiche Ofengemäuer leicht an, bilden wegen ihrer leichten Erstarrbarkeit häufiger Ansätze und führen dadurch zu kürzeren Ofencampagnen, als saurere (saigere) Schlacken.

Die Subsilicate können den verschiedensten Silicirungsgrad haben, meistens kommen nur bis Sechstelsilicate (rohe Eisenfrischschlacken) vor. Nehmen sie noch mehr Basen auf, so werden sie streng- und zähflüssiger und fliessen zuletzt kaum noch (sehr gaare Eisenfrischschlacken).

Es nähern sich in ihren Eigenschaften den Trisilicaten die Bisilicate und den Subsilicaten die Singulosilicate. Erstere zeigen

1) B. u. h. Ztg. 1881, S. 53.

einen zähen, letztere einen frischen Charakter, d. h. letztere fliessen dünn. Dagegen können Singulosilicatschlacken mehr oder weniger strengflüssig sein, je nachdem sie nur erdige Basen (Cokeshohofenschlacken) oder auch schwere Metalloxyde, namentlich Eisenoxydul enthalten (rohe Eisenfrischschlacken, Blei- und Kupfersteinschlacken u. s. w.). Auch die Bisilicatschlacken schmelzen bei Aufnahme von schweren Metalloxyden leichter (z. B. manche Rohschlacken vom Eisenfrischen).

Aus den nachstehenden Tabellen[1]) lässt sich bei bekannter Zusammensetzung einer Probesubstanz die Menge des erforderlichen Zuschlages ersehen, mit welcher derselbe Singulo-, Bi- und Sesquisilicate bildet:

1) Ein Gewichtstheil Kieselsäure erfordert Gewichtstheile an Basen für

	Singulosil.	Bisil.	Sesquisil.
CaO . . .	1.82	0.90	1.21
MgO . .	1.30	0.64	0.86
Al_2O_3 . .	1.11	0.55	0.74
FeO . .	2.33	1.16	1.55
MnO . .	2.30	1.15	1.54.

2) Ein Gewichtstheil Base erfordert Gewichtstheile an Kieselsäure für

CaO . .	0.55	1.10	0.82
MgO . .	0.77	1.54	1.15
Al_2O_3 . .	0.90	1.80	1.35
FeO . .	0.42	0.85	0.64
MnO . .	0.43	0.86	0.70.

---

2. Capitel.

Chemische Arbeiten des Probirers.

Classification d. Operationen.

11. Allgemeines. Die chemischen Operationen werden entweder auf nassem Wege (Auflösen, Abdampfen, Fällen in Verbindung mit dem Filtriren oder Decantiren, Trocknen und Glühen der Niederschläge, Darstellung titrirter Flüssigkeiten u. s. w.) oder auf trockenem Wege ausgeführt und bestehen letzteren Falles in einem Erhitzen der Körper bei oder ohne Luftzutritt in verschiedenen Temperaturen, wobei entweder noch keine Verflüssigung (Glühen, Rösten) oder eine solche stattfindet (Schmelzen) oder flüchtige Körper ausgetrieben und dann wieder verdichtet werden sollen (Sublimation und Destillation).

A. Chemische Operationen auf trockenem Wege.

Operationen.

12. Allgemeines. Es gehören hierher hauptsächlich das Glühen, Rösten, Schmelzen, Sublimiren und Destilliren. Beim Ein-

1) Oest. Ztschr. 1870, S. 15. 118.

setzen der auf einem Probebrette u. s. w. stehenden Proben in den Ofen muss eine gewisse Reihenfolge beobachtet werden. Bei Muffelöfen z. B. setzt man die letzte Probe von rechts in die linke Ecke der Muffel und fährt fort, von der Rechten zur Linken die Proben vom Probenbrette weg einzutragen. Beim Herausnehmen kommt dann die letzte Probe rechts im Ofen links in dem ersten Loche des Probenbleches zu stehen und, indem man die Proben von der Rechten zur Linken aus dem Ofen nimmt, gelangen sie wieder in ihre ursprüngliche Stellung wie auf dem Probenbrette, so dass eine Verwechselung nicht möglich ist.

Zweck. **13. Glühen, Brennen oder Calciniren.** Diese Operation kann vorgenommen werden

1) in einer neutralen Atmosphäre, bei welcher weder Luftzutritt, noch Luftabschluss erforderlich ist, sondern nur die Wirkung der Wärme zur Geltung kommt zum Austreiben flüchtiger Substanzen (z. B. Wasser und Kohlensäure aus Galmei und Eisenerzen), zur Veränderung des Aggregatzustandes (z. B. Mürbebrennen von Rotheisensteinen, Ausglühen von harten Gold- und Silberlegirungen, um sie dehnbar zu machen, Glühen der porösen Goldröllchen aus der Quartscheidung, um sie zum Sintern zu bringen) u. s. w. Sollte bei nicht ausgeschlossenem Luftzutritte neben der hauptsächlich beabsichtigten Verflüchtigung von Substanzen eine Oxydation eintreten (z. B. Glühen von Spatheisensteinen und manchen Manganverbindungen), so muss bei der Gewichtsbestimmung hierauf Rücksicht genommen werden (Berthier's Eisenprobe, Mohr's Methode zur Ermittelung der Oxydationsstufen des Mangans);

2) bei Luftzutritt zur Hervorbringung einer Oxydation (Glühen von Cementkupfer bei der schwedischen Kupferprobe) oder Verbrennung (Aschenbestimmung von Brennmaterialien, Verbrennen von Filtern, Glühen von Kupferschiefer und Kohleneisenstein);

3) bei Luftabschluss, um flüchtige Substanzen zu entfernen und einen unoxydirten fixen Rückstand von bestimmtem Gewichte (Glühen von Zinkblende bei der indirecten Zinkprobe) oder von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten (Arseniciren und Desarseniciren bei Kobalt- und Nickelproben), oder zur Erzielung von Sublimaten als Proberesultat (Sublimation von Arsen oder Schwefel oder Schwefelarsen aus Schwefel- und Arsenkies);

4) bei Zusatz von Reagentien, um in Säuren u. s. w. unlösliche Substanzen in lösliche Verbindungen zu verwandeln (Aufschliessen), wobei die Temperatur zuweilen bis zum Schmelzen der Massen gesteigert werden muss (natürliche und künstliche Silicate, manche Rotheisensteine, Titan- und Chromeisensteine u. s. w.). Als Aufschliessungsmittel dient häufig ein leichtschmelziges Gemenge von 13 Thln. kohlensaurem Kali und 10 Thln. wasserfreiem kohlensauren Natron, seltener Aetzalkalien, doppelt schwefelsaures Natron und Fluorammonium.

Zum Glühen dienen, je nach dem Zwecke desselben, offene oder bedeckte Thongefässe (Röst- und Bleischerben, Thon- und Porzellantiegel) oder Platin- und Silbertiegel, und geschieht dasselbe über Lampen oder in Muffelprobiröfen, am besten in solchen mit

Leuchtgasheizung, zuweilen auch in Wind- und Gebläseöfen je nach der zu erzielenden Temperatur.

Zweck.

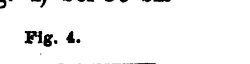
14. Rösten. Diese Operation[1]), gewöhnlich eine Vorarbeit für nachfolgende Schmelzung, bezweckt durch Erhitzen von Schwefel-, Arsen- und Antimonmetallen bei Luftzutritt bis zu einer solchen Temperatur, bei welcher ohne Eintritt von Schmelzung eine oxydirende Wirkung ausgeübt wird, flüchtige Substanzen (Antimon, Arsen, Schwefel, Selen) im oxydirten Zustande zu entfernen, wobei Oxyde mit mehr oder weniger feuerbeständigen Metalloxydsalzen zurückbleiben. Aus letzteren lassen sich zum Theil durch ein reducirendes Rösten die Säuren abscheiden, so dass die zurückbleibenden Oxyde durch ein nachfolgendes passendes Schmelzen verschlackt oder reducirt werden können.

Wesentliche Bedingung ist beim Rösten, dass keine Schmelzung oder stärkere Sinterung des Probirgutes eintritt, weil sich letzteres sonst nicht vom Röstgefässe gut ablösen lässt und die röstende Oberfläche verringert wird. Je nach der Schmelzbarkeit der Probesubstanz ist demnach die Temperatur zu leiten; anfangs muss sie stets schwächer sein und allmälig in dem Maasse stärker werden, als sich die Schwefel-, Antimon- und Arsenverbindungen zersetzen und die daraus gebildeten strengflüssigeren Oxyde zunehmen. Antimon- und Arsenmetalle sind meist leichtschmelziger als Schwefelmetalle; sehr leichtschmelzig ist Schwefelantimon und Fahlerz. Zerknisternde Substanzen (z. B. Bleiglanz) müssen sehr fein gerieben und zu Anfang der Röstung im Scherben bedeckt gehalten werden.

Röstverfahren.

Das Probirgut wird auf einem glatten Röstscherben (Taf. VI, Fig. 72—74), am häufigsten von beistehender Gestalt (Fig. 4) bei 50 bis 52 mm lichter Weite und 8—10 mm Tiefe in der Weise zur Vermehrung der Oberfläche ausgebreitet, dass man von der Mitte nach dem Rande hin mittelst eines Spatels lose radiale Furchen zieht und in der Mitte sich nur eine dünne Schicht befindet. Der Röstscherben ist zuvor mittelst eines Borstenpinsels mit Röthel (sehr fein geriebenem Rotheisenstein mit wenig Wasser angemengt) oder Braunstein ausgestrichen und langsam getrocknet oder mit Kreide ausgerieben, um ein Anhaften beim etwaigen Sintern zu vermeiden. Ein sehr leichtschmelziges Röstgut wird anfänglich nur bis zur Hirsekorngrösse zerkleint, auch wohl in einem Häufchen auf den Scherben gethan. Man bringt dann den Inhalt des Scherbens im vorderen Theile der Muffel bei langsam steigender Temperatur zum Glühen, dreht denselben zum gleichmässigeren Zutritt der Luft von Zeit zu Zeit um 180° und sucht die Temperatur entweder so zu leiten, dass gar keine Sinterung eintritt, oder man lässt das Röstgut nur so leise zusammenbacken, dass man es im Ganzen umdrehen und die untere gewölbte Fläche zu oberst bringen kann, wodurch die Röstung beschleunigt wird (Rösten mit dem Hute). Es erfordert in diesem Falle viel Uebung, gerade den richtigen Grad der Sinterung hervorzubringen, bei welchem die Masse noch hinreichend locker bleibt. Ein Umrühren

Fig. 4.



1) Ueber die chem. Vorgänge beim Rösten: Plattner's Röstprocesse, 1859. Kerl, Grundriss d. allgem. Hüttenkde., 1879, S. 18.

des Röstgutes im Ofen mit einem Haken führt zu Verlusten, desgleichen ein Zerknistern, in welchem letzteren Falle man, wie bemerkt, den Scherben bis zum Aufhören desselben mit einem zweiten Scherben bedeckt hält. Man deckt auch wohl die Scherben beim Herausnehmen zu, um ein Verstäuben von Material durch Zugluft zu verhüten. Bei offener Muffelmündung legt man in dieselbe eine nach vorn sich fortsetzende Lage kleiner Kohlen, welche allmälig ins Glühen kommen und die darüber hinstreichende, zum Röstgute tretende Luft erhitzen, wodurch der Process beschleunigt wird.

Man nimmt von Zeit zu Zeit die Scherben, wenn das Röstgut schwächer glüht und nicht mehr Dämpfe und riechbare Gase entlässt, aus dem Ofen und reibt die Masse im Scherben in der Weise auf, dass man mit der Schneide *a* des etwa 195 mm langen Röstspatels (Fig. 5, auch Taf. VI, Fig. 125) etwa Gesintertes losbricht und dieses mit dem Knopfe *b* desselben feinreibt. Hat eine stärkere Sinterung stattgefunden, so bricht man die Masse vom Scherben völlig los und reibt sie in einer gusseisernen Reibschale (Taf. VI, Fig. 117) auf.

Fig. 5.

Man wiederholt diese Operation des Erhitzens und Aufreibens — je nach der leichteren oder schwierigeren Röstbarkeit der Substanz — so oft, bis sich aus dem Röstgute abermals keine Dämpfe und durch den Geruch wahrzunehmende Gase (schweflige Säure, Arsensuboxyd) mehr entwickeln und dasselbe ein erdiges Ansehen angenommen hat. Das Röstgut enthält alsdann ein Gemenge von Oxyden und schwefel-, antimon- und arsensauren Salzen, je nachdem im Erze Schwefel-, Antimon- oder Arsenmetalle vorhanden waren. Da sich diese Salze seltener leicht durch Hitze allein (Eisensulfat) oder gar nicht (Bleisulfat) oder nur unvollständig (antimon- und arsensaure Salze, manche Sulfate, z. B. von Zink) und selbst bei höherer Temperatur nicht in Oxyde und flüchtige Säuren zerlegen lassen, mengt man, um eine solche Zerlegung bei niedrigerer, von einer Frittung nicht begleiteten Temperatur herbeizuführen, mit dem Spatel in die Masse 1—2 Volumtheile Holzkohlenpulver oder 20—25 Proc. Graphitpulver ein, bedeckt den Röstscherben mit einem leeren Scherben und versetzt dessen Inhalt in der Muffel in Rothgluth, wobei jene Salze unter Entwickelung von schwefliger Säure ($Fe_2O_3, SO_3 + 2C = 2FeO + SO_2 + 2CO$ oder $Fe_2SO_6 + 2C = 2FeO + SO_2 + 2CO$), antimoniger und arseniger Säure sich grossentheils zersetzen, aber theilweise auch wieder zu Schwefelmetallen ($Fe_2O_3, SO_3 + 5C = FeS + FeO + 5CO$ oder $Fe_2SO_6 + 5C = FeS + FeO + 5CO$), Antimon- und Arsenmetallen reducirt werden (reducirendes Rösten). Nach einiger Zeit nimmt man den leeren Deckelscherben ab und gestattet so lange Luftzutritt, bis der Kohlenstoff völlig verbrannt — was man an dem Aufhören des Glimmens wahrnehmen kann —, und man somit sicher ist, dass die beim Glühen mit Kohle im bedeckten Scherben regenerirten Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle unter Entlassung flüchtiger Säuren grossentheils wieder in Oxyde übergegangen sind. Da hierbei aber auch wieder eine geringe Bildung von Metallsalzen stattgefunden hat, so muss, wenn es auf höchst vollständige Röstung ankommt (z. B. bei Kupferproben), das Röstgut aufgerieben, abermals mit einer geringeren Kohlen-

staub- oder Graphitmenge geglüht und wie vorhin behandelt werden. Wie oft dieses Aufreiben und Einmengen von Kohle (gewöhnlich 2 bis 3 mal) erforderlich ist, sowie überhaupt die Dauer des Röstens richtet sich ganz nach der Beschaffenheit des Röstgutes. Am leichtesten verwandelt sich z. B. Schwefeleisen in Oxyd, der Reihe nach schwieriger Schwefelkupfer, Schwefelzink, Schwefelblei, Arsen- und Antimonmetalle.

Trotz des wiederholten reducirenden Röstens kann nach dem Verbrennen der Kohle immer noch eine geringe Menge schwefelsaures Salz zurückbleiben, welches zuletzt dadurch beseitigt wird, dass man das erkaltete Probirgut in einem eisernen (nicht messingenen) Mörser mit 20—50 Proc. **kohlensaurem Ammoniak** zusammenreibt, das Gemenge in dem kalten Scherben auf einen Haufen bringt und diesen bedeckt so lange glüht, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr zeigt. Hierbei bildet sich flüchtiges schwefelsaures Ammoniak, indem die schwefelsauren Salze — die des Blei- und Wismuthoxydes fast vollständig, alle anderen vollständig — zerlegt werden ($Fe_2O_3, SO_3 + Am_2O, CO_2 = Fe_2O_3 + Am_2O, SO_3 + CO_2$ oder $Fe_2SO_6 + Am_2CO_3 = Fe_2O_3 + Am_2SO_4 + CO_2$). Schwefelsaures Bleioxyd verliert in starker Glühhitze nur einen Theil seiner Schwefelsäure, leichter dagegen bei Gegenwart von Kieselsäure und Thon.

Nach dem Aufreiben im Scherben mit dem Knopfe des Röstspatels oder im Mörser ist das Röstgut jetzt zur weiteren Verwendung fähig.

Als Reductionsmittel zieht man den Graphit dem Kohlenstaube vor, weil ersterer langsamer verbrennt und vollständiger zur reducirenden Wirkung kommt.

Strengflüssigere Erze, z. B. Kupferkies, kann man zur Abkürzung der Röstzeit von vornherein mit 2 Volum Kohlenstaub oder 20 bis 25 Proc. Graphit versetzen, wo dann gleich anfangs die Bildung von Metallsalzen unterdrückt wird. Leichtschmelzige Substanzen würden hierbei zu stark sintern, z. B. Bournonit, Fahlerze (die antimonhaltigen sind leichter schmelzbar, als die arsenhaltigen). Die niedrigste Anfangstemperatur und ein sehr langsames Erhitzen erfordern quecksilberhaltige Fahlerze.

Je mehr dampfförmige Producte (Antimon, Arsen, Blei, Zink) sich entwickeln und je höher die Rösttemperatur, um so grösser sind die **Metallverluste**, z. B. Silber- und Goldverluste. Nach Plattner[1]) verloren z. B. kiesige, zinkblendefreie Erze mit 0.05—0.06 Proc. Silber beim Rösten im Kleinen 1—10 Proc., Zinkblende mit ähnlichem Silbergehalte 15—66 Proc. Silber. Nach Malaguti und Durocher kann bei Bleiglanz der Silberverlust auf $1/4$ bis $1/2$ von der Anlage an Silber steigen.

15. Schmelzen. Bei dieser Operation wird das Probirgut für sich (Abtreiben von Werkblei) oder im Gemenge mit Zuschlägen tropfbar flüssig gemacht, wobei energischere chemische Reactionen eintreten und neue Verbindungen erzeugt werden, welche sich nach ihrem specifischen Gewichte über einander ablagern, gewöhnlich zu unterst ein Metall

Zweck.

---

1) Plattner's Röstprocesse, 1859, S. 159, 184, 203, 209, 216, 237, 273. Kerl, met. Hüttenkunde, 1861, I, S. 89.

(König, Regulus[1])), darüber die Schlacken, zuweilen noch zwischen beiden Speise und Stein. Die Schmelzproducte werden entweder in flüssigem Zustande in eiserne oder broncene Eingüsse ausgegossen (Bleiprobe im eisernen Tiegel, Ansiedeprobe) oder man lässt das Probirgefäss (Thongefässe) ruhig erkalten, zerschlägt dasselbe und entschlackt den König. Hierbei muss man um so vorsichtiger sein, je spröder derselbe ist, sonst aber mit dem Hammer immer dahin schlagen, wo der König liegt, weil man ihn dann nicht so leicht verliert. Zuweilen wird ein Theil des Schmelzproductes von den porösen Gefässwänden eingesogen unter Zurücklassung eines Metallkornes anderentheils (Abtreiben von Werkblei und Kupfergaarmachen auf der Kapelle).

Zweck des Schmelzens. Je nach dem Zwecke des Schmelzens kommen verschiedene Temperaturen, Schmelzöfen und Gefässe in Anwendung. Folgende Arten des Schmelzens lassen sich unterscheiden:

Oxydir. Schmelzen. 1) Oxydirendes Schmelzen, meist zur Trennung von Metalllegirungen, wobei entweder der Sauerstoff der Luft (Abtreiben von Werkblei, Gaarmachen von Schwarzkupfer auf dem Scherben, Verschlacken von Eisen, Kobalt und Nickel bei der Kobalt-Nickelprobe, Potaschenbleiprobe u. s. w.) oder sauerstoffabgebende Zuschläge (Bleioxyd bei der Brennmaterialprobe und Silberprobe, Salpeter beim Kupfergaarmachen nach der cornischen Methode u. s. w.) oder beide (Gaarmachen des Kupfers auf der Kapelle, Ansiedeprobe u. s. w.) als Oxydationsmittel dienen. Im ersten und letzten Falle geschieht das Schmelzen in offenen Gefässen (Kapellen Taf. VI, Fig. 98, Ansiedescherben Taf. VI, Fig. 75—78, Gaarscherben Taf. VI, Fig. 79, 80) im Muffelofen, übrigens in offenen oder bedeckten Gefässen (Tiegeln, Tuten) in Muffel- und Wind-, auch wohl in Gebläseöfen. Die bei diesen Schmelzungen entstandenen Oxyde werden seltener von dem porösen Schmelzgefässe (Kapelle), als von angewandten solvirenden Zuschlägen (Borax, Glas) u. s. w. aufgenommen.

Reducir. Schmelzen. 2) Reducirendes Schmelzen. Ein solches kommt seltener für sich, als in Gemeinschaft mit einem solvirenden Schmelzen vor, wenn bei einer gewissen Temperatur ein Oxyd (Blei-, Antimon-, Wismuth-, Kupferoxyd) sich zu Metall reduciren soll, während andere Oxyde — bei dieser Temperatur nicht reducirbar (Zinn-, Zink-, Nickel-, Kobaltoxyd) oder nur auf eine niedrigere Oxydationsstufe übergehend, wie Eisen- und Manganoxyd — durch Solvirungsmittel (Borax, Glas, Phosphorsalz, Quarz) verschlackt werden (geröstete Blei-, Zinn- oder Kupfererze). Einfacher werden die Reactionen, wenn nur ein mit erdigen Substanzen gemengtes Oxyd reducirt und erstere durch Zuschläge verschlackt werden sollen (Eisenprobe, Probiren von bleiischem Herde), oder wenn es neben den Reductionsmitteln nur Flussmittel (Potasche, Soda, Kochsalz) bedarf zur Ansammlung der reducirten Metalltheilchen in einem flüssigen Medium oder zum Schutze derselben gegen Oxydation (Reduction von Glätte und Weissbleierz, von Abstrich). Das Reductionsmittel (Kohle, Mehl, Kolophonium, Cyankalium u. s. w.) wird

---

1) Das Antimon spielte bei den Alchymisten eine Hauptrolle, seine Dämpfe machten das Gold spröde u. s. w. Man schrieb ihm deshalb königliche Abstammung zu und nannte es einen König. Es ging dann dieser Name auch auf andere Metalle u. s. w. über.

entweder dem Probirgute beigemengt oder das Schmelzgefäss enthält dasselbe in Form einer Auskleidung (Kohlentiegel, Taf. VI, Fig. 86). Leicht reducirbare Metalloxyde geben mit Kohle Kohlensäure, weil die Temperatur zur Umwandlung derselben durch Kohle in Kohlenoxydgas nicht hinreichend ist, wie bei schwerreducirbaren Metalloxyden. Die reducirende Wirkung findet hauptsächlich durch Kohlenoxydgas, dann aber auch direct durch die feste Kohle statt; es spielen dabei die Massenwirkung und die Temperatur eine Hauptrolle (Verhalten von Zink gegen Kohlensäure und von Zinkoxyd gegen Kohlenoxydgas[1]). Die Oxyde von Blei, Wismuth, Antimon, Eisen, Kupfer, Nickel und Kobalt reduciren sich bei einer mehr oder weniger starken Rothglühhitze, während die Oxyde des Zinnes, Zinkes und Mangans dazu eine der Weissgluth sich nähernde Hitze oder eine solche erfordern.

Da sich beim reducirenden Schmelzen meist Gase in reichlicher Menge entwickeln und ein Aufblähen der Schmelzmasse bewirken, so muss man hinreichend geräumige Gefässe (Kupfer- und Bleituten) anwenden und dieselben bis nach vollendeter Entwickelung von verbrennendem Kohlenoxydgas (Abflammen) bei allmählich steigender Temperatur erhitzen, wobei man die Dauer der Schmelzzeit gewöhnlich vom Aufhören des Abflammens an rechnet. Das Schmelzen findet in bedeckten, seltener in offenen Tiegeln statt und empfiehlt es sich, zur Erhaltung einer reducirenden Atmosphäre auf die Schmelzmasse im Tiegel ein Stückchen Kohle zu legen. Je nach der zu erzielenden Schmelztemperatur, entweder abhängig von der Reducirbarkeit der Oxyde (Blei- und Kupferproben) oder dem Schmelzpunkte des ausgeschiedenen Metalles (Roheisen), wendet man Muffel-, Wind- oder Gebläseöfen an.

Solvir. Schmelzen.

3) Solvirendes oder auflösendes Schmelzen. Ein solches kommt häufiger in Verbindung mit einem oxydirenden (S. 34) und reducirenden Schmelzen (S. 34) vor, als dass dasselbe für sich allein ausgeführt wird. In diesem Falle sollen sich entweder sämmtliche Beschickungsbestandtheile auflösen (Smalteprobe) oder mechanisch eingemengte Verbindungen gleichzeitig ausgeschmolzen werden (Lechprobe).

Die Solvirungsmittel sind nach Umständen basischer Natur (Alkalien, Kalk, Flussspath u. s. w.) oder saurer Natur (Borax, Glas, Phosphorsalz, Quarz u. s. w.). Je nachdem der freie Zutritt der Luft zur Probe nachtheilig ist (Lechprobe) oder nicht (Smalteprobe), wendet man bedeckte oder offene Gefässe, Wind- oder Muffelöfen an, fügt auch in ersterem Falle wohl etwas Reductionsmittel zur Probe und legt auf die Beschickung ein Stückchen Kohle.

Zum Gelingen der solvirenden Schmelzungen ist die Kenntniss von den Regeln der Schlackenbildung erforderlich, um eine zweckentsprechende Beschickung (S. 23) herstellen zu können.

Präcipit. Schmelzen.

4) Präcipitirendes oder niederschlagendes Schmelzen. Hierbei sollen aus Schwefelmetallen (Blei-, Wismuth- und Antimonprobe) oder aus Arsenmetallen (Probe für blei- oder wismuthhaltige Nickel- und Kobalterze) die Metalle durch Alkalien oder Eisen — besser

1) B. u. h. Ztg. 1862, S. 324.

in Form von dickem Drahte, als von Eisenfeile angewandt — ausgeschieden werden. Eine Beimengung von Kohle behufs Reduction der Alkalien zu Alkalimetallen begünstigt die Entschwefelung, sowie auch ein Stückchen auf die Probe gelegter Kohle den Luftzutritt zum Probirgute abhält. Je nachdem man Kohle einmengt (Bleiprobe mit Potasche, Mehl und Eisen, Nickel- und Kobaltprobe) oder nicht (Potaschenbleiprobe), müssen geräumigere oder kleinere Gefässe angewandt werden (S. 35). In den meisten Fällen ist mit diesem Schmelzen auch ein solvirendes zur Verschlackung von Erden und Metalloxyden verbunden.

Mischendes Schmelzen.

5) Mischendes Schmelzen, zur Herstellung von Metalllegirungen durch Zusammenschmelzen von Metallen, z. B. von silberhaltigem Golde mit Silber und Blei auf der Kapelle bei der Goldprobe.

Umschmelzen.

6) Umschmelzen, um dem Probirgute möglichst bei Luftabschluss eine andere Gestalt zu geben, z. B. bei der Granalienprobe (S. 15).

Saigerschmelzen.

7) Saigerschmelzen, um bei Luftabschluss aus einer strengflüssigen Masse einen leichtflüssigeren Bestandtheil auszuschmelzen (Schwefelantimonprobe).

Verfahren.

16. Sublimiren und Destilliren. Das Probirgut, für sich oder mit Zuschlägen in luftdicht verschlossenen Gefässen (Glas-, Porzellan-, Eisen- und Thonröhren, Eisen-, Glas- oder Thonretorten, Tiegeln u. s. w.) erhitzt, entlässt dampfförmige Körper, welche in passenden Vorlagen entweder in festem Zustande als Sublimate (Arsen, Schwefel, Schwefelarsen) oder im flüssigen Zustande als Destillate (Quecksilber, Zink) aufgefangen werden.

B. Chemische Operationen auf nassem Wege.

Operationen.

17. Allgemeines. Die dem Probirer vorkommenden, in analytisch-chemischen Werken näher beschriebenen Operationen auf nassem Wege[1]) sind hauptsächlich nachstehende:

Auflösen.

1) Auflösen in Säuren. Das möglichst fein geriebene Probirgut wird in einem des Spritzens wegen schief gestellten oder mit einem Uhrglase oder Trichter bedeckten Bauchkolben (Taf. VI, Fig. 103) oder einem mit Uhrglas versehenen Becherglase oder in einer Porzellanschale auf dem Wasser- oder Sandbade oder auf einem Drahtgitter über der Lampe u. s. w. unter einem gut ziehenden Schlote erhitzt, wobei man einen unnützen Säureüberschuss und zu hohe Temperatur, bei welcher die Säuredämpfe unbenutzt weggehen, vermeidet. Bilden sich bei der ersten Einwirkung der Säure Krusten am Boden, so müssen sie durch öfteres Schütteln zu Anfang abgelöst werden. Die Zersetzung ist geschehen, wenn entweder vollständige Lösung eingetreten oder bei bleibendem Rückstande dieser andere Eigenschaften (Farbe, Aggregatzustand u. s. w.) wahrnehmen lässt, als der ursprüngliche Körper. Der meist weisse Rückstand rührt entweder von im Probirgute enthaltenen unlöslichen Bestandtheilen her (Quarz, Schwerspath, Thon u. s. w), oder solche haben sich erst während der Auflösung gebildet (schwefelsaures

1) Näheres siehe in den analyt. chemischen Handbüchern S. 5. Arendt, Technik der Experimentalchemie. Leipzig 1880.

Bleioxyd, Chlorblei, antimonige Säure, Zinnoxyd u. s. w.). Zuweilen lösen sich solche Rückstände beim Hinzufügen von Wasser auf, wenn das betreffende Metallsalz wohl im Wasser, nicht aber in einem Ueberschusse der Säure löslich ist (z. B. salpetersaures Bleioxyd in Salpetersäure). Ein in Wasser unlöslicher Rückstand muss entweder abfiltrirt werden oder kann in der Flüssigkeit bei weiterer Behandlung bleiben. Bei Anwesenheit von in Säuren nicht löslichen organischen Substanzen (Rasen- und Kohleneisensteine, manche Thoneisensteine) bleibt ein dunkler Rückstand, welcher einen weissen Rückstand verdecken und dadurch die Erkennung des Endes der Operation erschweren kann; auch ist eine dunkle Färbung der Lösung bei maassanalytischer Untersuchung hinderlich. In solchem Falle begnügt man sich entweder damit, das feingepulverte Erz eine gewisse Zeit lang mit der Säure zu erhitzen (fast alle Eisenerze lassen ihren Eisengehalt in Lösung gehen, wenn man sie sehr feingepulvert unter öfterem Umschütteln mit concentrirter Salz- oder Schwefelsäure längstens 3 Stunden erhitzt) oder man zerstört, wenn es der Untersuchungsgang erfordert, die organische Substanz durch vorheriges Glühen des Erzes im Röstscherben bei möglichst niedriger Temperatur. Eine dunkle Färbung der Lösung von Eisenerzen kann auch noch von einem Chromgehalte (bei Magneteisenerzen) oder von eingesprengten Kiesen herrühren. Bei schwerlöslichen Substanzen arbeitet man wohl unter Druck, indem man den Kolben mit einem durchbohrten Kautschukpfropf schliesst, welcher ein doppelt knieförmig gebogenes Rohr trägt, dessen längerer Schenkel in einem Cylinder 5—8 cm tief in Wasser oder Quecksilber eintaucht (ähnlich wie in Fig. 146 auf Taf. VII), oder man übergiesst die Substanz (Eisenerz, Thon) in einem oben ausgezogenen und unten zugeschmolzenen Glasrohre mit concentrirtester Schwefelsäure von 1.84 spec. Gew., schmilzt die Glasröhre oben zu, erwärmt dieselbe während etwa 10 St. auf 250—300° C. in einem Paraffinbade, bricht dann nach Zersetzung der Substanz die Spitze des Glasrohres ab, giesst den Inhalt desselben in Wasser, spült das Rohr damit aus u. s. w., wobei in der Substanz vorhandenes Eisenoxydul sich als solches bestimmen lässt.

Muss beim Lösen die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes vermieden werden (Fuchs'sche Eisenprobe, Eisenchamäleonprobe, Fikentscher's Braunsteinprobe u. s. w.), so thut man bei überschüssiger Säure in den Kolben etwas doppelt kohlensaures Natron und setzt rasch einen mit einer etwa 20 cm langen, nicht zu engen offenen Glasröhre versehenen Kork auf oder steckt in den Stöpsel den kurzen Schenkel einer doppelt gebogenen Röhre, deren langer Schenkel in ausgekochtes kaltes Wasser taucht, welches demnächst beim Aufhören des Erhitzens in den Kolben übersteigt (ähnlich wie in Fig. 146 auf Taf. VII), oder man giebt dem durchbohrten Korke ein Kautschukventil (Taf. VI, Fig. 103). Auch kann man in den Kolben Wasserstoffgas, Leuchtgas oder Kohlensäure einleiten.

Schwefelmetalle.

Schwefelmetalle hinterlassen beim Auflösen häufig Schwefel, welcher, wenn er nicht durch und durch eine rein gelbe Farbe hat, beim Zusammenballen Probirgut mechanisch einhüllt. Man muss alsdann den Schwefel auf einem Porzellandeckel verbrennen und den

Rückstand mit einigen Tropfen Säure behandeln, oder man dampft die Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne, erhitzt dieselbe über der Lampe bis zum Verbrennen des ausgeschiedenen Schwefels, digerirt den Rückstand mit wenig Säure, fügt Wasser hinzu, filtrirt vorsichtig das Klare ab, behandelt den Rückstand nochmals mit Säure, dampft ein und erhitzt abermals so stark, dass noch vorhandener Schwefel verbrennen kann. — Oder man befeuchtet die Substanz mit gewöhnlicher Schwefelsäure, fügt rauchende Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung und Ausscheidung gelben Schwefels hinzu, dann concentrirte Salzsäure zur ziemlich heissen Flüssigkeit, worauf die Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure rasch und vollständig erfolgt.[1]) Durch ein 20 bis 25 Min. langes Abrösten der Substanz lässt sich häufig die Ausscheidung von Schwefel vermeiden und der grösste Theil des Eisens als Oxyd in Säuren unlöslich machen, so dass man Säure spart.

Mohr's Verfahren. Fr. Mohr[2]) hat eine zweckmässige Zersetzungsmethode namentlich für Kupfererze mitgetheilt, bei welcher sonst auf das Proberesultat schädlich einwirkende Substanzen grossentheils in Säure unlöslich gemacht werden. Man zersetzt oxydische Erze in einer bedeckten Porzellanschale mit etwas Schwefelsäure, Wasser und Salpetersäure, dampft zur Trockne, erhitzt bis zum Verschwinden der schwefelsauren Dämpfe und kocht die erkaltete Masse mit destillirtem Wasser, wobei schwefelsaures Kupferoxyd mit geringen Eisenmengen in Lösung geht, basisch schwefelsaures Eisenoxyd, Bleivitriol, Zinn- und Antimonoxyd aber im Rückstande bleiben. Schwefelhaltige Erze erfordern ein 2—3maliges Eindampfen mit neuen Portionen Salpetersäure und wenig Schwefelsäure, wo dann während des stärkeren Erhitzens der ausgeschiedene Schwefel verbrennt. Entwickeln sich beim Aufgiessen der Salpetersäure noch rothe Dämpfe, so ist das Erz noch nicht vollständig zersetzt.

Aufschliessen. In Säuren unlösliche Substanzen müssen einem Aufschliessen unterworfen werden, einem Glühen oder Schmelzen mit die Substanz zerlegenden Reagentien, deren Auswahl sich nach der Natur des Probirgutes richtet, wie nachstehende Beispiele zeigen.

a) Aufschliessen mit kohlensaurem Natronkali (S. 30), das gewöhnlichste und einer allgemeinen Anwendung fähige Verfahren. Man schmilzt die bei 100° getrocknete Substanz (Eisenerze, Silicate u. s. w.) mit der 4fachen Menge des Alkaligemisches im Platintiegel[3]) auf einem Bunsen'schen Brenner während etwa $^1/_2$ St. oder über der Gebläselampe (S. 44) oder im Muffelofen, indem man letzterenfalls den Tiegel in ein mit Magnesia ausgefüttertes Thongefäss stellt, während 10—15 Min. zusammen, drückt die Wände des erkalteten Tiegels etwas zusammen, um den Inhalt loszulösen, entleert denselben in ein geräumiges Becherglas, welches die 20—30fache Menge Wasser enthält, erwärmt dasselbe im Wasserbade zum Aufweichen der Masse, fügt Salzsäure bis zum Aufhören des Brausens bei Bedeckung mit einem Uhrglase zu und spült noch im Tiegel Adhärirendes mittelst verdünnter Salzsäure zur Hauptlösung, wobei entweder vollständige Auflösung erfolgt oder sich Kieselsäure ausgeschieden hat, in welch letzterem Falle, wenn dieselbe beseitigt oder

1) Oest. Ztschr. 1871, S. 163. 2) Fresen. Ztschr. f. analyt. Chemie I, 143. 3) Verlust der Platintiegel in Fresen. Ztschr. 18, 569.

bestimmt werden soll, man die Flüssigkeit in einer Platin- oder Porzellanschale zur staubigen Trockne eindampft, im Luftbade (Fig. 58 auf Taf. IV) noch einige Zeit auf 120° C. erhitzt, den Rückstand gleichmässig mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, während etwa $^1/_2$ St. in bedecktem Gefässe erwärmt, heisses Wasser aufgiesst, umrührt, die Kieselsäure abfiltrirt oder decantirt, dieselbe trocknet und glüht, bis sie weiss geworden, worauf man sie noch auf ihre Reinheit von unzersetztem Material, Titansäure u. s. w. prüfen kann. Reine Kieselsäure hinterlässt beim Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure oder mit Fluorammonium keinen Rückstand, welcher sonst in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure gelöst und die Flüssigkeit der Hauptlösung hinzugefügt wird. Titansäure erkennt man (z. B. aus Eisenerzen) in dem Rückstande durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, Auslaugen der Schmelze mit kaltem Wasser, Filtriren, anhaltendes Kochen des Filtrates unter Zuleitung von Kohlensäure und Ersetzung des verdampfenden Wassers, wobei sich Titansäure abscheidet, die sich an der violetten Färbung der Phosphorsalzprobe im Reductionsfeuer vor dem Löthrohre zu erkennen giebt. — Kommt es beim Aufschliessen gleichzeitig auf eine kräftige Oxydation an (Chromeisenstein, Schwefel- und Arsenverbindungen), so fügt man zur Soda noch Salpeter oder chlorsaures Kali oder beide (z. B. für Schwefelmetalle 1 Thl. mit 2 Thln. Salpeter oder mit 3 Thln. kohlensaurem Natron und ebenso viel Salpeter; Arsenmetalle mit dem 4—5fachen Salpeter und dem $1^1/_2$fachen kohlensauren Natron).

b) Aufschliessen mit doppelt schwefelsaurem Kali. Man erhitzt die sehr feingepulverte, mittelst des vorigen Reagens schwierig aufschliessbare Substanz (z. B. Eisensteine, namentlich Titaneisenstein, stark geglühtes Eisenoxyd und Thonerde) mit der 5—6fachen Menge des Reagens im Platintiegel anfangs gelinde, dann in stärkerer Hitze bis zur Zersetzung (etwa $^1/_2$ St.), lässt den Tiegel erkalten, thut denselben in ein Becherglas mit schwefelsäurehaltigem Wasser und erhält dann (bei Abwesenheit von Kieselsäure und Titansäure) eine klare Lösung. Bei Anwesenheit von Titansäure weicht man die geschmolzene Masse in kaltem Wasser auf, wo dann beim Kochen der Lösung die Titansäure sich ausscheidet (S. 39).

c) Aufschliessen mit Fluorverbindungen, wenn in Silicaten Alkalien bestimmt werden sollen (Thon, Brennmaterialaschen) oder wenn die Substanzen durch kohlensaures Natronkali nur schwierig aufschliessbar sind (Chromeisenstein, Zinnstein). Man mengt die Silicate in einem Platintiegel mit der 7—8fachen Menge Fluorammonium, rührt das Gemenge mit wenig Wasser zu einem Brei an, erwärmt unter Umrühren mit einem Platinspatel bis zum völligen Trockenwerden im Wasserbade, erhitzt über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner, bis keine Dämpfe mehr entweichen, setzt concentrirte Schwefelsäure zu, glüht schwach zur Entfernung des Ueberschusses davon und löst in Chlorwasserstoffsäure. Bleibt ein Rückstand, so deutet derselbe auf Mangel an Fluorammonium oder zu viel Wasser oder nicht sorgfältiges Umrühren oder auf Vorhandensein von schwefelsaurem Baryt. — Man kann auch die Substanz (z. B. Eisenhohofenschlacken[1])) mit der 3- bis

1) B. u. h. Ztg. 1873, S. 113.

4fachen Menge Fluorammonium unter allmählichem Zusatze von Schwefelsäure im Wasserbade erhitzen, bis alles Kochen aufhört, dann weiter im Sandbade, bis die Schwefelsäure abzudampfen beginnt, worauf man den erkalteten Tiegel mit Wasser übergiesst, filtrirt, auswäscht und im Filtrate dann das Eisensulfat hat. — Statt des Fluorammoniums lässt sich, allerdings etwas umständlicher und vorsichtig anzuwenden, concentrirte Flusssäure benutzen, mit welcher man die Probesubstanz in einem Platintiegel zu einem Breie vermischt, die Masse unter zeitweisem Umrühren vorsichtig erwärmt, dann concentrirte oder mässig verdünnte Schwefelsäure hinzufügt und zum Austreiben der überschüssigen Schwefelsäure gelinde glüht. Dabei werden die Silicate durch die Flusssäure in Kieselfluormetalle, dann durch die Schwefelsäure in Sulfate unter Entwickelung von Fluorwasserstoff und Fluorsilicium verwandelt. — Um in Silicaten neben Eisenoxyd Eisenoxydul zu bestimmen[1]) (in Erzen, Schlacken, Thon u. s. w.), kann man das vorhergehende Verfahren anwenden unter Zuführung von Kohlenwasserstoffgas oder Kohlensäure in den Platintiegel zum Abschlusse der Luft; auch kann man die Probesubstanz mit eisenfreiem Flussspathe oder Kryolith im Platintiegel mengen, das Gemenge mit concentrirter Flusssäure durchtränken und im Wasserbade unter Zuführung von Leuchtgas oder Kohlensäure den Tiegel erhitzen. Das empfohlene Aufschliessen eisenoxydulhaltiger Substanzen mit Borax ist nicht sicher, weil Eisenoxyd für sich und in Silicaten selbst im Kohlensäure- und Stickstoffstrome in hoher Temperatur (lebhafte Rothgluth bis angehende Weissgluth) in Oxydul übergeht.[2]) Auch beim Aufschliessen mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohre (S. 37) oxydirt sich vorhandenes Eisenoxydul nicht höher.

d) Aufschliessen mit kohlensaurem Natron und Schwefel, um lösliche Schwefelsalze zu erzeugen (für Zinn-, Antimon- und Arsenverbindungen). Schmelzen z. B. von Zinnstein, SnO_2, mit 3—4 Thln. Schwefel und 3—4 Thln. kohlensaurem Natron im Porzellantiegel und Auslaugen der Schmelze mit Wasser zur Ausziehung des löslichen Schwefelsalzes (Natriumzinnsulfid), aus welchem durch Säuren Schwefelzinn ausgefällt wird. — Statt Soda und Schwefel ist zum Aufschliessen unterschwefligsaures Natron[3]) empfohlen.

e) Zuweilen genügt ein Glühen unlöslicher Oxyde in einem Porzellantiegel mit Kohle (Zinnoxyd) oder unter Zuleitung von Wasserstoff[4]) oder Leuchtgas durch den durchbohrten Deckel (Fig. 6), um das Oxyd (Eisenoxyd, Kupferglimmer) zu Metall zu reduciren, welches sich in Säuren löst. Eine völlige Reinigung des Wasserstoffes hat man mit Kaliumpermanganatlösung, dann mit Natron erreicht.

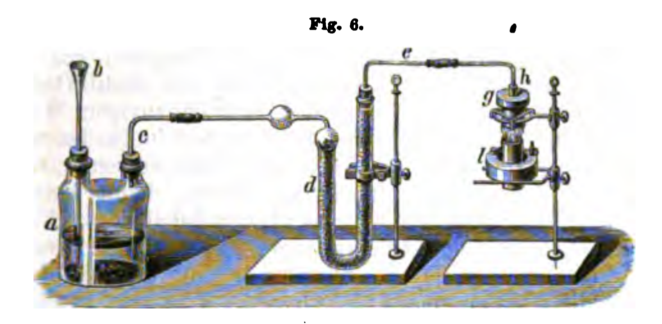
Fig. 6. *a* Gefäss mit Wasser und Zink. *b* Trichter zum Eingiessen von Schwefelsäure. *c* Gasabführungsrohr. *d* Chlorcalciumrohr. *e* Rohr zur Abführung des trockenen Wasserstoffes durch den durchlochten Deckel *h* in den Porzellantiegel *g* (Rose'scher Tiegel). *l* Lampe.

1) Fresen. Ztschr. 7, 98 (Cooke); 10, 98 (Wilbur); 16, 323 (Leeds). B. u. h. Ztg. 1872, S. 113. 2) Verhalten von Eisenoxyd in der Hitze: Suida in Tschermak's mineralog. Mittheilungen, 1876, Hft. 3. 3) Fresen. Ztschr. 19, 23. 4) Sicherheitsvorrichtung für Wasserstoffgasentwickelungsapparate in Fresen. Ztschr. 1877, S. 93. Poggend. Ann. 1876, Hft. 10. Gasentwickler in Fresen. Ztschr. 1875, S. 330. Reduction von Eisenerzen mit Wasserstoff in B. u. h. Ztg. 1876, S. 447. Wasserstoffentwickelungsapparat für constanten Strom in Repert. d. analyt. Chemie 1881, Nr. 1.

2) Abdampfen der Lösung. Das Abdampfen der Flüssigkeit zur theilweisen oder völligen Verjagung des Säureüberschusses oder zum Trockenmachen der Substanz durch weiter fortgesetztes Erhitzen geschieht entweder in dem Lösegefässe (schwedische Kupferprobe) oder in einer mit einem Uhrglase oder mit Papierverschluss versehenen Porzellanschale — namentlich wenn sich die trockene, in Wasser un-

Ab-dampfen.

Fig. 6.



löslich gewordene Substanz schwer vom Gefässe ablöst, z. B. bei behufs der Silberprobe mit Salpetersäure behandelten Eisensauen — oder bei grösserer Menge Flüssigkeit in einem Kolben mit der Vorsicht, dass namentlich gegen das Ende kein Spritzen stattfindet. Man vermeidet dies hauptsächlich durch Anwendung einer passenden Temperatur (Wasserbad, Taf. IV, Fig. 56, 57) und Umrühren der teigig werdenden Masse mit einem Rührstabe.

3) Fällen. Die abgedampfte trockene Masse wird entweder direct zur weiteren Probirung auf trockenem Wege verwandt oder mit Wasser, nöthigenfalls bei Zusatz von einigen Tropfen Säure behandelt, das Gelöste in ein Becherglas abfiltrirt und mit Fällungs- oder sonstigen Reactionsmitteln versetzt oder die mit Wasser behandelte Masse gleich ohne Filtration im ursprünglichen Lösegefässe angewandt. Das Fällen geschieht entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder in Siedhitze, wo man dann das Glas auf ein durch Gas oder eine Lampe erhitztes Drahtnetz, auf einem Dreifusse ruhend, stellt (Titrirproben) oder das Erhitzen im Sandbade auf einer erhitzten Eisenplatte u. s. w. (schwedische Kupferprobe) vornimmt. Die richtige Menge des Fällungsmittels zu nehmen, erfordert nicht selten Uebung und die genaue Kenntniss der Eigenschaften der Niederschläge.

Fällen.

4) Filtriren.[1]) Der in einem Gestelle befindliche Trichter mit 60° Wandneigung und mit einer unter scharfem Winkel von 120° abgehenden Röhre (sehr genau gearbeitete Trichter liefert A. Oppermann zu Hohenbüchen bei Delligsen in Braunschweig) nimmt ein glatt anzulegendes und nicht bis zum Trichterrande reichendes Papierfilter auf, welches zum Zusammenziehen der Poren durch Aufquellen der Papierfasern mit Wasser benetzt wird. Man lässt den in der Lösung enthaltenen Rückstand sich erst etwas setzen, giesst dann zunächst die klare Flüssigkeit an einem Glasstabe herab oder direct aus

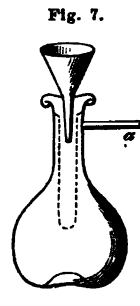
Filtriren.

1) Fresen. Ztschr. 19, 332 (Filtrirapparate u. s. w.). Rohrbeck's und Muencke' Preisverzeichnisse resp. von 1880 und 1879 (Berlin).

dem Kolben gegen die Seiten des Filters, versetzt den Rückstand [1]) im Glase noch ein oder mehrere Male mit heissem Wasser, lässt setzen, giebt das Klare aufs Filter und zuletzt erst den Rückstand, damit sich das Filter möglichst wenig verstopft. An den Glaswänden hängenbleibende Theilchen werden mittelst Spritzflasche und eines Federchens oder eines Kautschukröhrchens am Ende des Rührstabes aufs Filter [2]) gebracht oder eine stark anhaftende Schicht wird durch Lösungsmittel beseitigt und von Neuem niedergeschlagen. Zuweilen braucht der Rückstand beim hinreichenden Auswaschen im Löseglase gar nicht aufs Filter gethan zu werden. Mittelst gewöhnlichen oder destillirten Wassers, kalten oder heissen, in einem ein- oder zweischnauzigen Wasserkessel oder einer Spritzflasche (Taf. VI, Fig. 105) — welche für heisses Wasser mit einer Bandage von Kork oder Filz am Halse versehen wird, auch wohl noch eine besondere Vorrichtung erhält, damit keine heissen Dämpfe in den Mund kommen —, wird der Inhalt des Filters unter möglichstem Aufrühren seines Inhaltes gewöhnlich so lange ausgewaschen, bis ein oder mehrere Tropfen des Filtrates in einer Porzellanschale verdunstet keinen Rückstand mehr hinterlassen. Zuweilen genügt es, das Auswaschen nur so weit fortzusetzen, bis die ablaufenden Tropfen nicht mehr auf Lakmuspapier reagiren (schwedische Kupferprobe) oder deren Färbung völlig verschwunden ist (z. B. bei colorimetrischen Proben). Bevor man neues Wasser auf das Filter giebt, muss das vorige völlig abgelaufen sein und zur Verhütung des Spritzens die schräg abgeschnittene Spitze der Trichterstange am Filtergefässe anliegen.

Zur Erleichterung des Filtrirens kann man über dem Filter einen Nachlaufkolben der Art anbringen, dass man Niederschlag sammt Flüssigkeit in einem Kolben bis zum Rande auffüllt, ein kreisrundes Filtrirpapier über die Oeffnung schiebt, den Kolben umkippt und über dem Trichter so in einem Gestell aufhängt, dass er etwas in das mit Wasser zu füllende Filter reicht. Zur Beschleunigung des Filtrirens dient eine Verdünnung der Luft am Ende des Trichterrohres entweder dadurch, dass man an demselben mittelst Kautschukschlauches ein etwas engeres verlängertes Rohr mit schleifenartiger Umbiegung nahe am oberen Ende anbringt oder wirksamer dadurch ein Vacuum erzeugt, dass man eine Wasserluftpumpe [3]) mit dem in den Kolben gehenden Rohre *a* (Fig. 7) verbindet; der Kolben ist oben mit einer durchlochten Gummiplatte zur Aufnahme des Trichters versehen, darunter befindet sich ein (punktirtes)

Fig. 7.



1) Bunsen, Auswaschen der Niederschläge in Fresen. Ztschr. 8, 174. Selbstthätige Auswaschvorrichtung in Fresen. Ztschr. 1880, S. 473. 2) Filtrirpapier: Fresen. Ztschr. 12, 148; 16, 59; 18, 246, 260, 543; 1877, Nr. 2. Sehr empfehlungswerth ist: Filtrirpapier Nr. 595 von Schleicher und Schüll in Düren, à Ries 21 ℳ, nach Fresen. Ztschr. 1877, Nr. 2; dänisches Filtrirpapier Nr. 1, à Buch 2 ℳ, von Fr. Rieckmann in Hannover, nach Fresen. Ztschr. 1879, S. 543; 1880, S. 423. Die Bevorzugung des Munktell'schen Papieres, sogen. schwedischen Papieres, gegenüber manchem deutschen Fabrikate ist eine ungerechtfertigte. Glas- u. Baumwollefilter in Fresen. Ztschr. 17, 79. 3) Arendt, Technik der Experimentalchemie. Leipzig 1880, Bd. 1, S. 44, 92 (Bunsen's und Finkener's Vorrichtung, letztere von Geissler zu beziehen). Fresen. quant. Analyse 1871, S. 97. Dess. Ztschr. f. analyt. Chemie 2, 359; 4, 46; 1875, S. 308. — Hempel's Quecksilberpumpe in Fresenius' Zeitschrift 1875, S. 308. Muencke's Doppelaspirator in Dingl. 232, 41. Bulk, Saug- u. Druckpumpe in Dingl. 225, 81. 105. Rohrbeck's illustr. Catalog 1880, S. 15, 43. Muencke's Preisverzeichniss S. 15. Lux, Aspirator in Fresen. Ztschr. 1880, S. 455. Otto's Pumpe in Dingl. 239, 127.

Reagensgläschen zum Absaugen von etwas Flüssigkeit. Derartige, auf dem Principe des Wassertrommelgebläses basirte Pumpen sind u. A. von Bunsen und Finkener construirt. Bei der Finkener'schen Pumpe aus Glas (Fig. 8) befestigt man das Rohr *a* direct an dem Hahne der Wasserleitung und verbindet das Saugrohr *b* mit der Filtrirvorrichtung. *c* ist das conische Abflussrohr. Man kann sich statt derselben auch eines Aspirators in Gestalt einer mit Wasser gefüllten Woolf'schen Flasche bedienen, in welcher durch Wasserabfluss mittelst Hebers ein Vacuum hergestellt wird. Bei dem Filtriren unter vermindertem Drucke genügt ein einfaches Filter nicht. Bei mässiger Luftverdünnung braucht man nur die Spitze des Filters durch ein anderes zu verdoppeln; bei grösserer Verdünnung dagegen setzt man ein kegelförmiges Platinblechhütchen mit feiner Oeffnung unten in die Trichterspitze. Man hat auch Vorrichtungen zur Filtration mit comprimirter Luft.[1])

Fig. 8.

a *b* *c*

Decantiren.

5) Decantiren. Setzt sich der Niederschlag in der Flüssigkeit gut ab, und zwar schon in der Kälte oder nach vorherigem Erhitzen (Schwefelkupfer) oder starkem Schütteln (Chlorsilber), so giesst man die geklärte Flüssigkeit bei allmählich geneigtem Gefässe von demselben ab, wäscht unter wiederholtem Decantiren aus und bringt den festen Körper entweder auf ein Filter oder wenn er sich sehr gut absetzt und in einem Kolben befindet, gleich in das Trocknungsgefäss (Porzellantiegel, Thontiegel u. s. w.), indem man den Kolben mit Wasser füllt, das Trocknungsgefäss auf den Kolbenhals hält, den Kolben mit dem Gefässe umkippt, sich den Inhalt des ersteren in letzteres völlig entleeren lässt, dann den Kolben seitwärts bei geneigtem Gefässe abzieht, das Wasser aus letzterem vorsichtig abgiesst und den Rückstand trocknet (schwedische Kupferprobe) oder glüht (Goldprobe, Reinigung des Zinnsteines durch Digestion mit Säuren).

Das Decantiren kann auch in der Weise geschehen, dass man einen mit Wasser gefüllten Heber mit seinem kurzen Schenkel bis über den Niederschlag in die Flüssigkeit eintaucht und den langen Schenkel in ein Filter ragen lässt. Der Heber wird demnächst mit einer Spritzflasche ausgewaschen.

Trocknen d. Niederschläge.

6) Trocknen und Glühen der Niederschläge.[2]) Beim Decantiren auf die oben angegebene Weise zurückgebliebene feste Substanzen werden auf ihrer Unterlage direct im Sandbade oder auf einer anderen Wärmequelle (S. 19) so lange bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet, bis zwei nach einander vorgenommene Wägungen gleiche Resultate geben (Cementkupfer bei der schwedischen Kupferprobe) oder sie werden nach kurzem Trocknen gleich unter der Muffel geglüht (Goldproben).

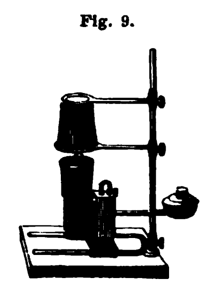
---

1) Fresen. Ztschr. 16, 92. Dingl. 225, 81. 105. 2) Bestimmung der Niederschläge ohne Filtriren, Auswaschen u. Trocknen in Fresen. Ztschr. 1877, 157; 1879, 14. Muck in Fresen. Ztschr. 1880, S. 138, 340. Trockenapparate von Ed. Seelig in Heilbronn.

Befinden sich die Substanzen auf einem gewogenen Filter[1]), so muss das Trocknen bei 100 ° C. im Wasserbade (Taf. IV, Fig. 56) oder sonstwie (S. 17) geschehen (z. B. bei Berthier's Methode zur Bestimmung der schlackengebenden Bestandtheile in Eisensteinen).

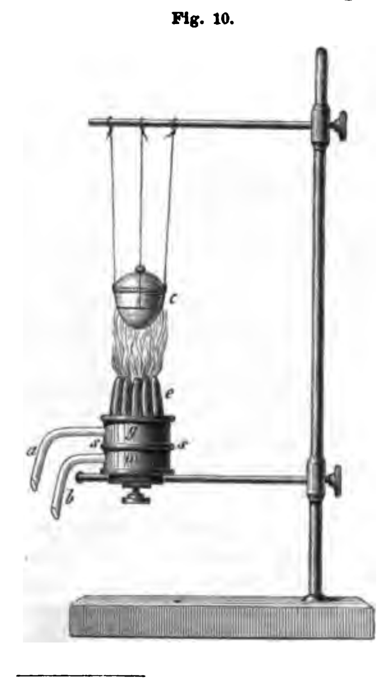
Soll das Filter demnächst verbrannt werden, so nimmt man dasselbe nebst Inhalt aus dem Trichter, trocknet es zusammengefaltet auf und zwischen Fliesspapier möglichst aus, setzt dasselbe in einem bedeckten Röstscherben im Muffelofen einer allmählich steigenden Temperatur aus, bis keine brennenden Verkohlungsgase mehr entweichen, und lässt dann bei abgenommenem Deckel das verkohlte Filter bei Luftzutritt verbrennen, worauf man den Rückstand wägt. Soll letzterer noch auf trockenem Wege einer reducirenden Schmelzung unterworfen werden (z. B. bei der Schwefelsäurebleiprobe), so braucht das Filter nicht zu verbrennen, sondern nur zu verkohlen, worauf man die Masse aufreibt und beschickt.

Fig. 9.



Lässt sich das Filter mit dem Niederschlage nicht bequem vom Trichter nehmen, so stellt man denselben auf ein umgekehrtes Becherglas ohne Boden (Taf. IV, Fig. 59) oder auf ein abgestumpft conisches durchlöchertes Weissblech- oder Thongefäss oder in einem mit Eisendrahtquarrés versehenen Gestelle auf das Sandbad u. s. w. und erhitzt dasselbe nach dem Trockenwerden wie oben im bedeckten Ansiedescherben.

Fig. 10.



Für genauere Bestimmungen wird der mit Papier überdeckte, das Filter enthaltende Trichter im Luft- oder Wasserbade getrocknet, der Niederschlag aus dem Filter in einen Porzellan- oder Platintiegel gethan, das Filter auf dem Deckel des Tiegels oder mit Platindraht umwickelt über der Flamme verbrannt und die Asche zum Niederschlag im Tiegel geschüttet, welcher dann über einem gewöhnlichen Bunsenbrenner[2]), einer Spirituslampe (Fig. 9), einer Gaslampe[3]), einer Gebläselampe[4]) (Fig. 10) oder im Muffelofen (Fig. 18) geglüht wird.

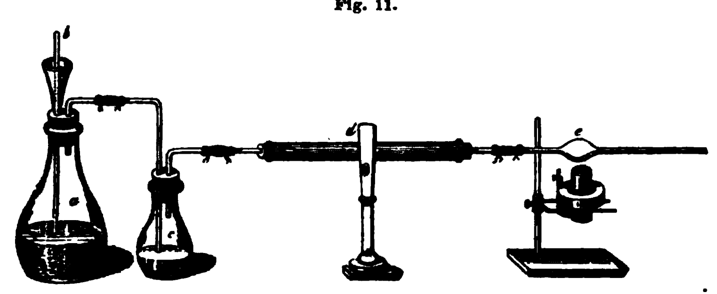
1) Wägen getrockneter Filter in Fresen. Ztschr. 1875, S. 328. 2) Bunsenbrenner von Glas in Dingl. 227, 85. 398. Brenner von Stöhrer & Sohn in Leipzig mit Luftzutritt von unten und Kreuz an der Mündung geben Temperaturen bis 1100° C. (Chemik.-Ztg. 1881, Nr. 10, S. 161). 3) Gaslampen in Dingl. 224, 617; 225, 83; 233, 227 (Muencke). Fresen. Ztschr. 1879, S. 257 (Ebell). Muencke's und Rohrbeck's Preisverzeichnisse resp. von 1879 u. 1880. Gasbrenner, Lampen, Verbrennungsöfen liefert u. A. auch J. Schober in Berlin. 4) Gebläselampe von Muencke in Dingl. 231, 265; 233, 227; von Schober in Fresen. Ztschr. 1880, S. 170. Billige Gasgebläse, in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, Nr. 1, S. 4.

Fig. 10. *s s* Scheidewand zum Abschluss des Windraumes *w* vom Gasraume *g*. *e* fünf Argandbrenner, deren Innenröhren bis *w*, die Aussenröhren nur bis *g* reichen. *a* Rohr für Leuchtgas, *b* für Gebläseluft. *c* Tiegel.

Bunsen[1]) glüht die Niederschläge, ohne sie vom Papiere zu nehmen, noch feucht, weil alsdann die Verkohlung langsam eintritt und die Verbrennung sicherer geschieht.

Zur Vermeidung einer Oxydation beim Glühen, zur Erzielung einer bestimmten chemischen Verbindung (Kupfersulfürprobe) oder zur Reduction von Oxyden (Nickel- und Kobaltoxyd) nimmt man das Glühen im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrome vor und bedient sich dazu entweder eines Rose'schen Tiegels (Fig. 6, S. 41) oder eines Kugelrohrapparates (Fig. 11). *a* Gasentwickelungsflasche mit Trichter-

Fig. 11.



stopfen *b*. *c* Waschgefäss mit concentrirter Schwefelsäure. *d* Chlorcalciumrohr. *e* Kugelrohr zur Aufnahme der Substanz.

Maassanalytische Operationen.

7) **Maassanalytische Operationen.**[2]) Von dem allgemeinen Verfahren bei Maassanalysen war bereits (S. 3) die Rede. Dieselben spielen beim heutigen Probirwesen eine wichtige Rolle und sind vielfach auch auf andere Metalle, als auf Silber und Eisen, ausgedehnt, nachdem für letztere zuerst resp. von Gay-Lussac und Margueritte bewährte Methoden angegeben waren. Die Vollendung der Reaction (Reactionsende) durch die Normallösungen giebt sich durch sichtbare Erscheinungen, zuweilen erst nach Zusatz einer anderen veränder-Substanz (Indicator), in der Art zu erkennen, dass

Reactionen.

a) der aus Säure oder Base bestehende zu untersuchende Körper von der Normalflüssigkeit gerade gesättigt wird, was eine Ent- oder veränderte Färbung der an und für sich gefärbten Lösung (Cyankalium, Kupferprobe) oder der durch einen Indicator (Lakmus, Rothholz[3]), Fluorescëin[4]), Flavescin[5]), Phtalëin[6])) gefärbten Flüssigkeit (Säuren, Potasche, Soda u. s. w.) zu erkennen giebt (Sättigungsanalysen);

b) die zu bestimmende Substanz durch die Normalflüssigkeit präcipitirt und das Reactionsende am Aufhören des Niederschlages (Gay-Lussac'sche Silberprobe, Pelouze'sche Kupferprobe) erkannt wird oder durch Veränderung eines hinzugefügten Indicators (Schaffner'sche Zinkprobe) oder durch Tupfproben, indem man ein Tröpfchen von Probe- und Indicatorflüssigkeit mittelst eines Glasstabes auf einer

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 148, 269. Fresen. Ztschr. 8, 174. 186. 2) Muspratt's Chem. 7, 184. 3) Fresen. Ztschr. 1875, S. 324. 4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 1572. 5) Fresen. Ztschr. 1880, S. 457. 6) Biedermann's techn. chem. Jahrb. 1881, S. 27.

Porzellanplatte oder neben einander auf Filtrirpapier zusammenbringt, so dass die Ränder beider in einander sich verbreiten, oder ein Tröpfchen Probeflüssigkeit über ein mit der Indicatorsubstanz versehenes Papier (z. B. Bleiweiss enthaltendes sog. Polkapapier) herabfliessen lässt (Fällungsanalysen);

c) der zu ermittelnde Körper von der Normalflüssigkeit oxydirt oder reducirt wird, wobei das Auftreten oder Verschwinden gewisser Farben ohne zugesetzten Indicator (Chamäleonproben) oder bei solchem (Jodstärke bei Kupfer-, Braunsteinproben u. s. w.) das Reactionsende anzeigt (Oxydations- und Reductionsanalysen).

Operationen. Titrestellung.

Die maassanalytischen Operationen sind hauptsächlich folgende:

a) Bereitung der Normallösungen oder Maassflüssigkeiten (Titrestellung). Diese kann, aber stets bei einer gewissen Temperatur, gewöhnlich 15 oder 17.5° C. (14° R.), auf verschiedene Weise geschehen:

α) Zur Ermittelung des Procentgehaltes einer Substanz ohne alle Rechnung kann ein directes, absolut genaues Abwägen der Reagentien stattfinden, wenn sie chemisch rein, wasserfrei und trocken sind oder einen ganz bestimmten Feuchtigkeitsgehalt besitzen (z. B. Kleesäure, kohlensaures Natron, salpetersaures Silber, arsenige Säure, Jod, chromsaures Kali u. s. w.). Diesem Verfahren ist aber das folgende, unter β) angegebene, vorzuziehen, weil es bequemer ist und meist rascher zum Ziele führt, die einzuwägenden Substanzen in beliebigen, der Analyse angepassten Mengen in verschlossenen Gefässen auf die Wage zu bringen und die Wägung mit aller Genauigkeit auszuführen, dann schliesslich das Resultat der Analyse durch Rechnung zu finden.

Es können bei dem ersteren Verfahren folgende Modificationen vorkommen:

a) Man wägt für die Normallösung 1 Aequivalent oder $^1/_{10}$ Aequivalent Reagens ab und löst dasselbe in 100 Vol. destillirten Wassers auf. Wird nun zum Versuche ebenfalls resp. 1 Aeq. oder $^1/_{10}$ Aeq. der Probesubstanz abgewogen und in Lösung gebracht, so entspricht jedes beim Titriren verbrauchte einzelne Volumen der Normallösung einem Procente der abgewogenen Probe. Um z. B. den Gehalt einer Schwefelsäure an wasserfreier Schwefelsäure mittelst kohlensauren Natrons zu bestimmen, löst man von letzterem $^1/_{10}$ Aeq. = 8.3 g und verdünnt auf 100 Vol., von ersterer $^1/_{10}$ Aeq. = 8 g. Gewöhnlich stellt man sich eine grössere Menge Normallösung mit Atomtitre dadurch her, dass man das abgewogene Reagens (1 Aeq., $^1/_{10}$ Aeq. u. s. w.) in einem Literkolben (Taf. VI, Fig. 109) in destillirtem Wasser, wenn nöthig bei erhöhter Temperatur, auflöst und die Lösung bis zu einem Liter (1000 ccm) an der Marke *a* verdünnt. Das untere Flüssigkeitsniveau muss mit der Marke *a* der Flasche zusammenfallen.

b) Man stellt den Titre der Maassflüssigkeit so, dass 100 ccm der Lösung 1 g oder eine andere constante Menge des zu bestimmenden Metalles anzeigen. Wird dann zum Versuche genau 1 g oder die constante Menge von der Probesubstanz eingewogen, so erfährt man aus der verbrauchten Anzahl von ccm Normalflüssigkeit die Procentzahlen.

Die Normallösung wird in einer trockenen, gut verschliessbaren oder sonst gegen Luftzutritt ins Innere geschützten Flasche, nöthigenfalls auch bei Lichtabschluss, aufbewahrt.

β) Ein annäherndes Einwägen und genaue Analyse der dargestellten Flüssigkeit muss stattfinden, wenn die Reagentien nicht von der oben angegebenen Beschaffenheit (Chamäleon, unterschwefligsaures Natron, Zinnchlorür u. s. w.) sind; es lässt sich der Normallösung dann kein Atomtitre geben. Sind in solchem Falle die maassanalytischen Bestimmungen nur vereinzelt auszuführen, oder soll ein und dieselbe Maassflüssigkeit, z. B. Schwefelnatrium, für verschiedene Zwecke angewandt werden, so giebt man derselben innerhalb der für den Versuch geeigneten Grenzen eine beliebige Stärke, indem man eine beliebige Menge Reagens in einen Literkolben thut, dieses darin in Wasser löst, mit destillirtem Wasser bis zu 1 l verdünnt und den Titre dadurch bestimmt, dass man von dem mittelst der Normallösung demnächst zu bestimmenden Körper von grösster Reinheit (Eisen, Zink, Kupfer, Silber u. s. w.) eine beliebige Menge, z. B. 1 g, abwiegt, auflöst und beobachtet, wie viel ccm der empyrischen Lösung bis zur Hervorbringung des Reactionsendes verbraucht werden. Man kann dann leicht berechnen, wieviel von dem zu bestimmenden reinen Körper 1 ccm empyrischer Lösung entspricht. Für die eigentliche Untersuchung wiegt man dann von der Probesubstanz je nach ihrer Reichhaltigkeit 0.5—1 g u. mehr ab.

Fig. 12.



Verändert sich die Normallösung durch den Einfluss von Sauerstoff und Kohlensäure der Luft[1]) leicht (z. B. Zinnchlorürlösung), so bewahrt man erstere zweckmässig in einer Flasche (Fig. 12) auf, in welche beim Ablassen der Flüssigkeit durch einen Quetschhahn die Luft nur durch eine mit Bimsstein gefüllte Glasröhre treten kann. Der Bimsstein ist zur Absorption des Sauerstoffes mit einer Mischung von concentrirter Kalilösung und Pyrogallussäure getränkt. Leicht veränderliche Maassflüssigkeiten (Zinnchlorür, Schwefelnatrium, Chamäleon) müssen öfters auf ihren Gehalt controlirt werden. Mit dem Grade der Verdünnung der Normallösung werden zwar die Fehler beim Ablesen kleiner, geht man aber zu weit damit, dann nimmt die Genauigkeit auch wieder ab, weil man mit zu grossen Flüssigkeitsmengen und zu grossen und weiten Gefässen operiren muss.

1) Sauer, bequeme Vorrichtung zum Nachfüllen von oxydabeln Titrirflüssigkeiten in Fresen. Ztschr. 75, 311. — Stativ in Muspratt's Chem. 7, 181.

Zur Erzielung genauerer Resultate beendigt man den Versuch wohl mit einer Lösung, welche durch 10fache Verdünnung der stärkeren Normallösung entsteht (Zehntlösung). Entspricht z. B. 1 ccm der titrirten Flüssigkeit 10 mg der gesuchten Substanz und arbeitet man auf 0.1 ccm genau, so erzielt man eine Genauigkeit der Bestimmung auf 1 mg; zeigt aber 1 ccm Tritirflüssigkeit 1 mg der gesuchten Substanz an und misst man wieder auf 0.1 ccm, so erfolgt das Resultat mit einer Schärfe von 0.1 mg.

Lösen.

b) Lösen der Probesubstanz. In Wasser lösliche Substanzen kann man gleich im Literkolben oder einer sonstigen Messflasche lösen, Wasser bis zur Marke zufügen und kräftig umschütteln. Eine etwa trübe Flüssigkeit kann man theilweise durch ein trockenes Faltenfilter filtriren, das Filtrirte messen u. s. w. Bei nur theilweise in Wasser löslichen Substanzen kann man die Lösung nebst Bodensatz in die Literflasche bringen und bis zur Marke auffüllen, ohne einen grossen Fehler zu begehen. Wo es indess auf grosse Genauigkeit ankommt, bedarf es der Filtration und des Auswaschens des Filterinhaltes. In Säuren zu lösende Substanzen werden nach S. 36 behandelt.

Je mehr man von der Probesubstanz verwendet, die aufgelöst, auf 1 l verdünnt und davon ein Bruchtheil abgemessen wird, desto genauer fällt das Resultat aus, und empfiehlt es sich, von nicht homogenen Substanzen 20 g und von der auf 1 l verdünnten Probeflüssigkeit 50 ccm zu nehmen.

Abmessen.

c) Abmessen der Probeflüssigkeit. Hierzu dienen die in § 45, 3 angegebenen Messgeräthe. Von der in der Stöpselmessflasche (Taf. VI, Fig. 109) oder im Mischcylinder (Taf. VI, Fig. 110) auf ein bestimmtes Volumen gebrachten oder verdünnten Probelösung nimmt man mittelst einer Pipette (Taf. VI, Fig. 112) ein bestimmtes Volumen Flüssigkeit (z. B. 10 oder 20 oder mehr ccm) heraus, thut dieselbe in ein Becherglas oder einen Kolben und versetzt sie mit der Normallösung bis zum Eintritt des Reactionsendes. Der Inhalt der Pipetten ist so normirt, dass ihr unteres Ende entweder an die Gefässwand zu halten ist (p. à l'écoulement) oder nicht (p. à l'écoulement libre).

Titriren.

d) Titriren. Man stellt die die Normalflüssigkeit enthaltende graduirte Bürette (§ 45, 3 c, Taf. VI, Fig. 111; Taf. VII, Fig. 135) im Stativ gegen ein Fenster oder eine helle Wand in solcher Höhe lothrecht auf, dass man vom Nullpunkte bis zum untersten Striche das Auge leicht in die richtige Lage versetzen und das Gefäss mit der Probelösung (Kolben, Becherglas) bequem darunter stehen kann. Nachdem die Bürette mit der Normallösung bis über den Nullpunkt gefüllt, dann so viel herausgelassen worden, bis ihr Niveau auf dem Nullpunkte einsteht, lässt man so viel Normallösung in die Probelösung fliessen, bis (nöthigenfalls nach Hinzufügung eines Indicators) das Reactionsende eintritt, welches sich je nach Art der Analyse (S. 45) durch Farbenänderung, Aufhören einer Fällung u. s. w. zu erkennen giebt. Man füllt sodann die Bürette fast bis zum Rande mit der Titrirflüssigkeit, öffnet einen vorhandenen Quetschhahn möglichst weit, damit zur Entfernung unterhalb desselben eingeschlossener Luft ein kräftiger Strahl

abfliesst, füllt dann so viel Flüssigkeit nach, dass sie etwas über dem Nullpunkte der Scala steht, und lässt vorsichtig Flüssigkeit ab, bis der tiefste Flüssigkeitsstand der concaven Oberfläche (unterer Meniscus) genau in eine Linie mit dem Nullpunkte der Scala fällt; man hält wohl zur genaueren Erkennung des betreffenden Scalenstriches ein halb schwarzes, halb weisses steifes Papierblatt mit seiner Grenzlinie hinter die Stelle, wo abgelesen werden soll. Hierauf wird so viel Titrirflüssigkeit in die Probelösung entlassen, bis, nöthigenfalls nach Hinzufügung eines Indicators (S. 45), das Reactionsende eintritt, welches sich je nach Art der Analyse (S. 45) durch Farbenänderung, Aufhören einer Fällung u. s. w. zu erkennen giebt. Um ein gleichmässiges Licht zur richtigen Beobachtung der Färbungen u. s. w. zu haben, bringt man wohl vor dem Fenster Zeichenleinwand oder Seidenpapier an (Schaffner'sche Zinkprobe zu Moresnet). Die Bürettenscala ist gewöhnlich in 0.2 ccm getheilt und giebt der Stand des Index eine Ablesung auf 0.1 ccm noch mit aller Schärfe. Steht derselbe nicht genau in der Mitte zwischen zwei Theilstrichen, so nimmt man den Punkt als den richtigen, welchem sich der Index am meisten nähert. Zweckmässig füllt man die Bürette stehend, sitzt aber der grösseren Ruhe des Körpers wegen beim Titriren; indem man mit der linken Hand durch Lüften des Stopfens oder Hahnes der Bürette die Normalflüssigkeit ausfliessen lässt, wird mit der rechten Hand die Flüssigkeit im Becherglase mit einem Rührstabe umgerührt oder bei Anwendung eines Kolbens in diesem geschwenkt.

Man macht stets zwei Versuche, den einen in der eben angegebenen Weise, den zweiten mit einer gleichen Menge abpipettirter Probeflüssigkeit, lässt dann anfangs gleich mehr Normallösung zufliessen, bis nahe zu dem vom ersten Versuche gekannten Reactionsende, dann nur dieselbe tropfenweise. Es ist bequem, für ein Zurücktitriren zwei Büretten parallel neben einander in einem Stativ einzuklemmen, die eine für die Normallösung, die andere für die Probeflüssigkeit. Die Berechnung ist dann einfach. Ueber verschiedene Büretten siehe § 45, 3 c.

Bei den Versuchen muss die Temperatur der Normallösung nahezu dieselbe sein, bei welcher sie bereitet worden.

Manipulationen.

8) Operationen bei colorimetrischen Proben (S. 3). Es kommen zunächst ähnliche Operationen, wie bei gewichtsanalytischen Untersuchungen, als: Lösen, Fällen, Filtriren u. s. w. vor, dann die Herstellung der Musterflüssigkeiten, Abmessen der Probeflüssigkeiten und Vergleichen derselben mit ersteren in Röhren oder Gläsern von gleichem Querschnitte, wobei man die Gefässe gegen Fensterscheiben hält, die mit geöltem Papiere beklebt sind, oder auch in einer Camera obscura beobachtet (Eggertz'sche Kohlenstoffprobe).

II. Abschnitt.

Apparate zur Wärmeerzeugung.

Apparate.

18. Allgemeines. Zur Hervorbringung höherer Temperaturen wendet man Oefen (Muffel-, Wind- und Gebläseöfen) an; mindere Temperaturen (zum Auflösen, Abdampfen, Trocknen u. s. w.) werden durch verschiedene Vorrichtungen erzielt.

---

1. Capitel.

Vorrichtungen zur Erzeugung höherer Temperaturen (Probiröfen).

Eintheilung der Oefen.

19. Allgemeines. Je nach dem Zwecke des Erhitzens und nach der hervorzubringenden Temperatur wendet man Muffel-, Zug- oder Gebläseöfen, auch wohl besondere Destilliröfen an. Ist der Zutritt von Luft zum Probirgute erforderlich (Rösten, oxydirendes Schmelzen), so bedient man sich eines Muffelofens, seltener eines eigentlichen Flammofens mit seitlicher Feuerung und Herd (z. B. in Walker's Bleihütte zu Deebank in Flintshire zum Abtreiben einer grösseren Anzahl Proben von Pattinson'schem Blei); in allen übrigen Fällen, wo ein solcher Luftzutritt schadet oder indifferent ist, kommen sämmtliche Ofenarten zur Anwendung und hängt dann die Auswahl der einen oder anderen meist von der Höhe der darin zu erzielenden Temperatur ab.

A. Muffelöfen.

Wesen eines Muffelofens.

20. Allgemeines. Dieselben sind dadurch charakterisirt, dass ein aus feuerfestem Thon, Graphit oder Eisen hergestellter halbcylindrischer hohler Körper (Muffelgewölbe), hinten geschlossen, vorn offen (Muffelmündung) und unterwärts mit einem flachen Boden (Muffelblatt) versehen (Fig. 13), von aussen in einem prismatischen oder cylindrischen Raume erhitzt und die aufgenommene Wärme dem in einem Gefässe darin befindlichen Probirgute hauptsächlich durch Strahlung mitgetheilt wird. Das Muffelgewölbe steht am besten nur auf dem Muffelblatte, ohne fest damit verbunden zu sein, weil bei dem öfters vorkommenden Reissen des letzteren ersteres nicht immer ausgewechselt zu werden braucht. Man wendet solche Oefen, in denen sich keine viel höheren Temperaturen als die des schmelzenden Goldes und Kupfers (etwa 1200° C.) erzeugen lassen, stets an, wenn behufs Hervorbringung von Oxydationsprocessen ein Luftzutritt zum Probirgute

Fig. 13.

erforderlich ist, welcher dadurch befördert werden kann, dass man in den Seitenwänden der Muffel nahe über dem Muffelblatte oder in der Hinterwand Schlitze oder runde Löcher (Augen) anbringt; sie können aber auch nur zur blossen Wärmeerzeugung dienen, so dass ein Muffelofen der mannigfachsten Anwendung fähig ist, wenn nur nicht zu hohe Temperaturen erforderlich sind, aber bei lästigerer Bedienung und bei minder vollständiger Wärmeausnutzung, als in Wind- und Gebläseöfen, in welchen die Probirgefässe mit dem Brennmateriale oder seiner Flamme in directer Berührung sind.

Constructionsverschiedenheiten.

Die Abweichungen in der Construction der Oefen haben ihren Grund hauptsächlich in der Häufigkeit des Gebrauches, in der Beschaffenheit des zu Gebote stehenden Brennmateriales (Holzkohlen, Steinkohlen, Braunkohlen, Cokes oder Leuchtgas) und Baumateriales (Eisen, Thonplatten, feuerfeste Steine), sowie in der Gestalt (quadratisch oder rund); ihre Grösse richtet sich nach der Menge der darin anzustellenden Proben und dem Umstande, ob die Regelung der Temperatur eine Hauptrolle spielt (kleine Münz- oder Feinprobenöfen).

Bei der nachstehenden Classification der Muffelöfen soll deren Befeuerungsart zu Grunde gelegt werden.

21. Muffelöfen für verkohltes Brennmaterial. Hierher gehören:

A. Holzkohlenmuffelöfen.

Vorzüge.

Wegen geringen Aschengehaltes und leichter Verbrennlichkeit der Holzkohlen lassen solche Oefen eine einfache Construction zu und gestatten ein bequemes, bei hohen Holzkohlenpreisen aber theures Arbeiten. Man wendet am besten harte Kohlen, namentlich Buchenholzkohlen, in faust- bis wallnussgrossen Stücken je nach der Grösse des Ofens an. Eines Rostes bedarf es der Verbrennung wegen nicht, jedoch begünstigt derselbe einen gleichmässigeren Zutritt der Luft zum Brennstoffe.

Nach den Verschiedenheiten in der Construction sind folgende Ofenarten in Anwendung:

Transport. u. feststeh. Oefen.

1) Transportable und feststehende Muffelöfen. Letztere, aus feuerfesten Steinen aufgemauert, sind die billigsten Oefen und empfehlen sich besonders für Laboratorien, in denen fortlaufend probirt wird. Bei ihrem stärkeren Mauerwerke halten sie die Hitze besser zusammen, aber einmal in Gluth, lassen sie keine rasche Regulirung derselben zu. Die weniger Raum einnehmenden und der Localität entsprechend zu placirenden, an Griffen oder auf Rollen transportablen Oefen bestehen entweder aus Eisenblech, innen auf angenieteten Federn mit einem Thonbeschlage versehen, auch wohl mit feuerfesten Steinen ausgekleidet, oder aus mit eisernen Bändern umgebenen Thonplatten. Letztere Oefen sind zwar weniger dauerhaft, als erstere, kosten aber weniger und gestatten wegen minderer Ausstrahlung von Wärme ein bequemeres Arbeiten.

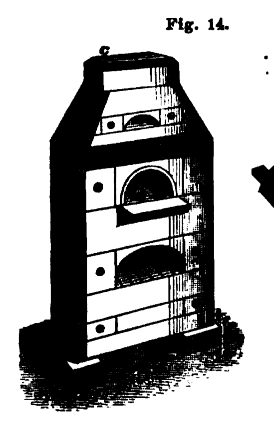
Die Oefen müssen unter einem Rauchfange stehen, weniger zur Hervorbringung von Zug als zur Ableitung der Verbrennungsproducte.

Transport. Oefen.

a) Beispiele für transportable Oefen.

α) Oefen aus Eisenblech. Münz- oder Feinprobenofen (Taf. I, Fig. 1—3): *a* Umhüllung von zusammengenietetem starken Eisenblech, innen mit angenieteten Federn zur Aufnahme des etwa 15—20 mm starken Thonbeschlages *b* versehen, welcher vor dem Anfeuern des Ofens erst gehörig austrocknen muss. *c* thönerne Muffel von 15.5 cm Länge, 5.5 cm Höhe, 10.6 cm Breite und 8 mm Wandstärke, das 17.5 cm lange, 12 cm breite und 13 mm dicke Muffelblatt auf den Traillen *d* ruhend und mit Zugöffnungen *e* von 32 mm Länge und 10 mm Höhe versehen. *f* bewegliches Eisenblech. *g* Muffelöffnung. *h* und *i* Zugcanäle. *k* Schieber. *l* Esse oder Dom mit Kohlentrichter. Die Asche wird durch die Oeffnung *h* ausgeräumt. Die Federn zum Anhaften des Thonbeschlages (Gemenge von Lehm, Schebe und Kuhhaaren) sind angenietete, krumm gebogene Eisenblechstreifchen, oder man schlägt auch wohl Nägel ein, deren Spitzen umgebogen und woran Gitter von Draht angebracht werden. In der früheren Hannoverschen Münze hatte ein solcher Ofen 32 cm äussere Breite und 30 cm Höhe; aus letzterer zieht sich der Ofen nach oben in 15 cm Höhe auf 22 cm Weite zusammen. Die Höhe des 30 cm hohen Unterkörpers vertheilt sich wie folgt: 2 cm hoher Eisenreif, 8 cm Zwischenraum mit der unteren Zugöffnung, 5 cm breiter Eisenreif, 8 cm Zwischenraum für die Muffelmündung, 3 cm breiter Eisenreif, 5 cm bis zur beginnenden Abschrägung, welche die oberste Zugöffnung enthält. Die Muffel, fest am Bodenblatte, hat 9 cm lichte Weite und $7^1/_8$ cm lichte Höhe bei 14 cm Länge. Zuglöcher an beiden Seiten und hinten sind 3 cm breit und $^3/_4$ cm hoch. Dicke der Muffelwände $^3/_4$ cm.

Fig. 14.



Im nebenstehenden Holzschnitte (Fig. 14) ist *b* die 14 cm lange, 7.5 cm hohe und 9 cm breite Muffel mit 8 mm Wandstärke, auf 2 Eisentraillen ruhend. *c* Ofenmündung zum Einwerfen der Kohlen und zum Austreten der Verbrennungsproducte in eine Esse. *a* Kapelle.

Man schliesst auch wohl die Münzöfen an der Vorderseite durch zwei Thüren, deren oberste zum Chargiren dient (Taf. V, Fig. 67, K).

Bei den mit einem 60 m hohen Schornsteine versehenen Münzöfen der Londoner Münze ruht die Muffel aus Thon, Graphit oder Gusseisen auf einer durchbrochenen gusseisernen Trägerplatte in geneigter Stellung nach vorn, indem man auf die Trägerplatte kleine Stücke feuerfester Steine bringt und diese mit feuerfestem Thone überkleidet. Der obere Theil der Muffel ist zur Verminderung des Ausstrahlens der Wärme mit Thon überzogen. Man schliesst die Muffelmündung durch Reiterthüren, einen feuerfesten Stein oder ein Stück Graphit.

1) Percy, Silver and Gold. London 1880, p. 256.

Grosser Muffelofen von Eisenblech (Taf. I, Fig. 4—6): Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung, wie in Fig. 1—3. Die Muffel *c* ist 36 cm lang, 31 cm breit und 18.5 cm hoch bei 14 mm Wandstärke. Höhe der Zuglöcher *e* 22, Länge 90 mm, Weite der beiden Zuglöcher *n* 13 mm. Das Muffelblatt hat bei 17 mm Dicke 39 cm Länge und 35.5 cm Breite. Früher auf den Oberharzer Hütten in Anwendung.

β) Oefen aus Thonplatten. Grosser Probirofen für Blei-, Kupfer-, Silberproben u. s. w. (Taf. I, Fig. 7): *a* 4 Platten aus feuerfestem Thone, in einen Falz der Bodenplatte *b* eingelassen, welche auf einer Eisenplatte ruht. *c* Muffel, von denselben Dimensionen, wie in Fig. 4—6. *d* quadratische Traillen von Schmiedeeisen. *f* Eisenblech. *g* Muffelöffnung. *h* und *i* Zugcanäle. *k* Schieber. *l* Kohlentrichter auf dem aus einem Stücke bestehenden abgestumpft pyramidalen Ofentheile *o*. *m* Eisenbänder, welche vorsichtig zusammengeschroben werden. Ein neuer Ofen muss langsam angefeuert werden, nachdem alle Fugen mit Thon verschmiert worden. Früher auf den Oberharzer Hütten in Anwendung.

Festgemauerte Oefen.

b) Beispiele für festgemauerte Muffelöfen. Man wendet solche Oefen mit grösseren Dimensionen für Blei-, Silber-, Kupferproben u. s. w. namentlich bei fortlaufendem Betriebe an und giebt ihnen im Allgemeinen die Einrichtung der beweglichen (Taf. I, Fig. 4 bis 7) bei einer Mauerstärke von etwa 10—15 cm und passender Verankerung.

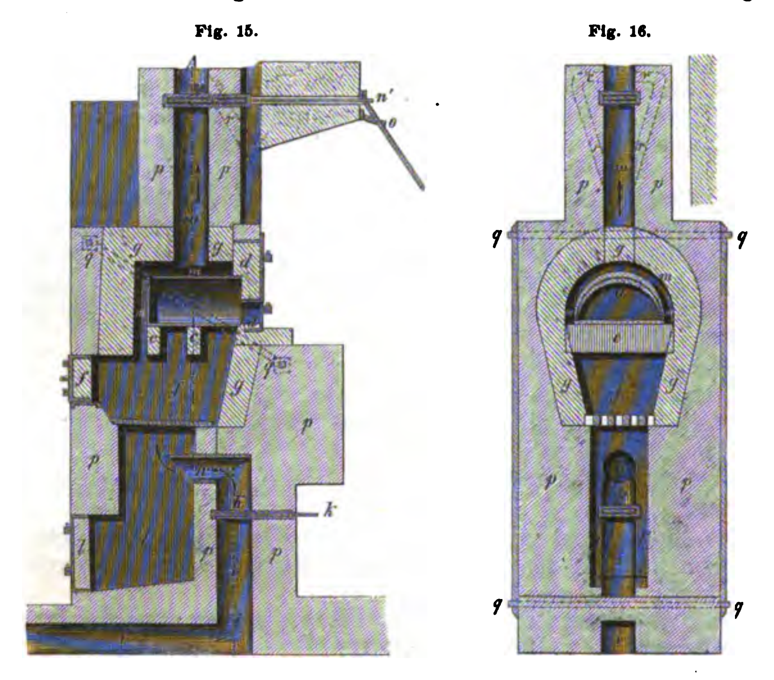
Die älteren Freiberger Probiröfen[1]) waren unbewegliche Holzkohlenöfen und von den in der hierunter stehenden Quelle angegebenen Dimensionen.

Die feststehenden Muffelöfen (Fig. 15, 16) im Probirlaboratorium der Schemnitzer Bergakademie für Erze u. s. w. haben im Allgemeinen die Einrichtung der Plattner'schen Steinkohlenöfen (S. 56), sind mit Rost versehen, ringsum mit Eisenplatten gepanzert und werden an der Hinterseite oder durch schräge Canäle in den beiden Seitenwänden mit Holzkohlen befeuert, so dass es vor dem Ofen immer reinlich bleibt. Die Essen von mehreren Oefen münden unter ein Gewölbe, an dessen höchstem Punkte sich ein Abzugsrohr für die Gase befindet. Muffelmündung und Räumöffnungen über derselben sind mit Klappen an Charnieren zu schliessen, welche sich nicht wie Schieber leicht festklemmen. Nach dem Einsetzen der Muffel auf die mit Agalmatholitpulver bestreuten Tragsteine in dem Ofenraume wird die offene halbkreisförmige Vorwand zunächst mit aus 2 Theilen bestehenden Ziegeln in Form eines halben Ringes ausgefüttert, mit Eisenplatten armirt und in die gebliebene Oeffnung ein aus 2 Theilen bestehender halbringförmiger Stein eingeschoben, welcher die Muffelmündung enthält. Ein derartiger Verschluss der Vorwand gestattet ein sehr bequemes Auswechseln der Muffel. Eine vor der Muffelmündung befindliche Eisenplatte zum Aufstellen der Probenbleche u. s. w. ist entweder fest oder lässt sich herunterklappen. In den Fig. 15 u. 16 bezeichnet

1) Berthier-Kersten's Probirkunst I, 144.

a die Muffel, auf den Tragsteinen *c* und *c*, aus Agalmatholitpulver und Thon ruhend. *b* Muffelmündung. *d* Vorwand. *e* Rost. *f* Schürlochsthür. *f'* Feuerungsraum. *g* feuerfestes Futter. *h i* Luft aus dem Freien unter den Rost führender Canal. *k* Register. *l* Aschenfallthür. *l'* Aschenfall. *m* die Muffel umgebender Flammenraum. *m'* Schlot mit Register

Fig. 15. Fig. 16.



n n', mit Hebel *o* zu stellen. *p* Schornsteinmauerwerk mit Zügen *r* zur Abführung des aus der Muffel tretenden Rauches. *q* Verankerung. Diese Oefen gestatten eine leichtere Bedienung, als Steinkohlenöfen, und geben eine gleichmässigere, durch das Register zu regelnde Temperatur.

Holzkohlenöfen mit oder ohne Rost.

2) Holzkohlenöfen mit oder ohne Rost unter der Muffel. Wenngleich durch den Rost ein lebhafterer Zug und eine gleichmässigere Vertheilung der Hitze erreicht wird, so versieht man grössere Probiröfen seltener damit, weil darin die Hitze leicht zu hoch steigt, es sei denn, dass besonders hohe Temperaturen hervorzubringen sind (z. B. für Smalteproben in Blaufarbenwerken). Dagegen erhalten kleinere Oefen, z. B. Münzöfen, wohl einen Rost und einen Dom (Schlot), um schneller die erforderliche Hitze zu erzeugen. Es befindet sich dann in dem Dome eine mit einer Thür verschliessbare Oeffnung zum Aufgeben der Kohlen, einige Zoll unter der Muffel der Rost und unter diesem der Aschenfall.

Beispiele für solche Oefen ohne Rost sind bereits im Vorhergehenden (S. 52) gegeben; ein kleiner Ofen mit Rost, wie er in Münzwerkstätten häufig für Silber- und Goldproben angetroffen wird, hat folgende Einrichtung (Taf. I, Fig. 8, 9): *a* eiserne Ummantelung mit einem Thonfutter *b*. *c* Muffel. *d* Tragstäbe für das Muffel-

blatt *g*. *e* Roststäbe. *f* Eisenblech. *h* Muffelöffnung. *i* und *k* Zuglöcher. *l* Oeffnung, zum Rost führend. *m* Schieber. Man kann die Ofenmündung mit einem sich nach oben auf 0.095 m Weite verjüngenden 0.7 m hohen eisernen Dom versehen, welcher unten an der Vorderseite die durch eine Thür zu verschliessende Aufgebeöffnung enthält. Es zieht der Ofen jedoch auch ohne Dom ganz gut. — Die Přibramer runden Oefen auf Rollfüssen haben 1.17 m Höhe und 45 cm Durchmesser bei 30 cm langer, 16 cm breiter und 10 cm. hoher Muffel zum Abtreiben und von resp. 20, 12 und 10 cm zum Kupfergaarmachen (Spleissen). Der obere Theil des Ofenschachtes kann abgenommen werden, um eine Retorte einzusetzen, deren Hals durch eine Oeffnung in der Vorderwand heraustritt.

Holzkohlenöfen mit thönerner od. eiserner Muffel.

3) Holzkohlenöfen mit thönerner oder gusseiserner Muffel. Grössere Probiröfen haben stets Muffeln aus feuerfestem Thone, welche zur Verhütung des Springens am besten auf dem Muffelblatte isolirt stehen, so dass man auch beim Schadhaftwerden den einen Theil ohne den anderen auswechseln kann (Taf. I, Fig. 1—9). Zur Hervorbringung von Zug in der Muffel versieht man dieselbe an ihren unteren Seitenwänden mit oblongen Zuglöchern *e* und an der Hinterwand mit kleinen runden Löchern *n* in verschiedener Höhe. Bei Oefen mit rapidem Zuge (Steinkohlenöfen) bleiben wohl die Zuglöcher in der Muffel weg, wenn ein zu scharfer Zug für die Proben nachtheilig ist.

Bei kleineren Oefen (Münzöfen) kommen auch eiserne Muffeln zur Verwendung, welche mit dem Boden in einem Stücke gegossen sind (Taf. I, Fig. 10 u. 11). Wegen besserer und gleichmässigerer Leitung der Wärme gestatten sie z. B. das Abtreiben von Blei in Kapellen ganz vorn an der Muffelmündung, wobei man die Probe besser beobachten und die Luft gleichmässiger einwirken lassen kann, und es bedarf keiner so sorgfältigen Vertheilung des Feuers um die Muffel herum, wie bei thönernen. Da sich keine Zugöffnungen in den eisernen Muffeln befinden, so geht das Abtreiben zwar langsamer, aber die Metallverflüchtigung wird schwächer. Man giesst sie zur längeren Erhaltung einer gleichmässigen Temperatur in den Wänden stark und giebt ihnen wohl zu demselben Zwecke am hinteren Theile noch eine besondere Verstärkung (Taf. I, Fig. 11). Theurer als thönerne Muffeln, haben sie eine längere Dauer, werden aber auch allmählich durch Einwirkung von Luft und Hitze zerstört.

Die Muffeln ruhen im Ofen entweder auf Traillen oder sind nur am Vordertheile an der Ofenwand befestigt (Taf. I, Fig. 11).

B. Cokesmuffelöfen.

Construction.

Diese Oefen erhalten wegen der schwereren Verbrennlichkeit der Cokes meist einen Rost und nach Umständen auch einen Schornstein, je nachdem man verschieden hohe Temperaturen hervorbringen will; es kann aber bei lockeren Cokes der Rost auch fehlen. Die Asche ist schwieriger auszuräumen, als bei Holzkohlen, greift die Ofenwände und die Muffel stärker an und die Temperatur ist in dem einmal in Gluth befindlichen Ofen auch schwieriger zu reguliren. Die Cokes werden am besten in Ei- bis Wallnussgrösse angewandt.

Beispiele. Als Beispiele für solche Oefen sind folgende anzuführen:

a) Holzappler Probirofen mit Rost (Taf. V, Fig. 69; Taf. VI, Fig. 70; F).

b) Oberschlesischer Cokesofen ohne Rost (Taf. I, Fig. 15 bis 18). *a* gusseiserner Kasten, mit feuerfesten Steinen *b* ausgekleidet. *c* Muffel, auf Tragsteinen *d* und Stützen *e* ruhend. *f* Muffelmündung. *g* und *h* Zuglöcher. Durch *h* wird die Asche ausgezogen.

c) Zu Par in Cornwall befindet sich oberhalb der über einem Roste *a* liegenden Muffel *A* (Taf. I, Fig. 18 a) im Gewölbe eine mit Deckel *b* verschliessbare Oeffnung zum Einbringen der Cokes und seitlich im Gewölbe geht ein 6.5 m hoher Schornstein ab. Ein solcher Ofen, wie ihn auch Percy[1]) gezeichnet hat (Taf. I, Fig. 18 a), wird nach Wegnahme der Muffel *A* zum Windofen.

d) Kleinere Probiröfen (Münzöfen). In der Pariser Münze wandten Peligot und Levol[2]) Cokesöfen mit zwei einander gegenüber liegenden Muffeln, einer grösseren und einer kleineren, an, wobei aber die Wärmeausstrahlung der grossen glühenden Muffel den Probirer belästigte, auch die Arbeiten des einen oft durch die des anderen behindert wurden. Man hat zur Vermeidung dieser Uebelstände zwei gleich grosse Muffeln neben einander gelegt und spart dabei gleichzeitig die Hälfte Cokes gegen früher, indem man bei 4stündiger Feuerung des Ofens durchschnittlich nur $^1/_2$ hl Cokes verbraucht.

Der neue Ofen[3]) hat nachstehende Einrichtung (Taf. I, Fig. 12—14): *a* Muffeln, vorn auf dem Gemäuer ruhend und hinten durch Träger *b* gestützt. *c* Thonplatte mit Eisenreif umgeben, auf welcher sich die Schieber *d* für die Muffelmündungen *e* bewegen. *f* Rost, aus zwei Theilen bestehend, damit man ihn von oben her, ohne den Dom abzuheben, einbringen kann. *g* Oeffnungen zum Ausräumen der Asche, Einbringen von Cokes u. s. w. *h* Oeffnung zum Aschenfall. *i* Oeffnung, mit einer um die Angel *k* drehbaren eisernen Thür verschliessbar, welche mittelst der bei *l* befestigten Schwengel *m* und *n* von beiden Seiten geöffnet werden kann. Der Schwengel *n* hat eine Führung, damit er sich nicht senken kann oder damit er bei theilweise geöffneter Thür stehen bleibt, und ist mit einem Schirme *o* zum Schutze der anfassenden Hand gegen die Hitze versehen. Durch Oeffnen oder Schliessen der Oeffnung *i* regulirt man die Hitze im Ofen und giebt durch dieselbe auch Cokes auf. *p* Platte zum Aufstellen der Kapellen.

e) Gaudry[4]) hat einen Cokesmuffelofen zum Einäschern von Brennstoffen construirt, in welchem 4 kleine Muffeln über einer Feuerung liegen.

Vergleichg. m. anderen Oefen. **22. Muffelöfen für flammegebendes Brennmaterial** (Steinkohlen, seltener Braunkohlen und Torf). Solche Oefen sind nach Plattner's Construction[5]) für Steinkohlenfeuerung zuerst auf den Freiberger Hütten an die Stelle der festgemauerten Holzkohlenöfen (S. 53) getreten. Sie erfordern zur Verbrennung der Steinkohlen einen rapideren Zug, sind hinsichtlich der mehr Uebung erfordernden

1) Percy, Metallurgy. Gold and Silver. Part I. London 1880, p. 227. 2) Polyt. Centr. 1854, S. 1444. 3) Ebend. 1857, S. 313. 4) Ebend. 1858, S. 335. 5) Freib. Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenm. 1842, S. 1.

Befeuerung unbequemer, als die Holzkohlen- und Cokesöfen, lassen aber eine leichtere Regulirung der Temperatur (durch Modificationen beim Schüren und passende Stellung des Essenregisters) zu und geben überall höhere Temperaturen, weil die Erhitzung der Muffel durch die Steinkohlenflamme grösstentheils vom Muffelblatte ausgeht, während bei Holzkohlen- und Cokesöfen hauptsächlich die mit glühendem Brennstoffe umgebene Muffel die höchste Temperatur erhält und dann nur die davon ausgehende strahlende Wärme wirkt. Proben, welche höhere Temperatur erfordern, z. B. Nickel- und Kupferproben, lassen sich aus diesem Grunde in Steinkohlenöfen am sichersten ausführen. Auch gestatten sie eine bessere Ausnutzung des Brennmateriales, welches in anderen Muffelöfen beim Ausblasen theilweise unnütz verloren geht.

Verschiedene Constructionen

Das Schürloch liegt entweder an der Vorderseite (Freiberger Construction) oder an der Hinterseite (Přibram).[1] Bei letzterer Einrichtung kann zwar der Probirer, wenn er das Schüren selbst besorgt, nicht so momentan die Temperatur selbst stimmen, wohl aber durch ein in den Heizraum gehendes Sprachrohr die nöthigen Anweisungen geben; es lässt sich, wenn man die Hinterseite der Oefen durch eine Scheidewand von der Vorderseite abschliesst, der Raum vor dem Ofen reinlicher halten und die Zugluft fast ganz aus demselben entfernen; auch leidet der Probirer weniger von der Hitze.

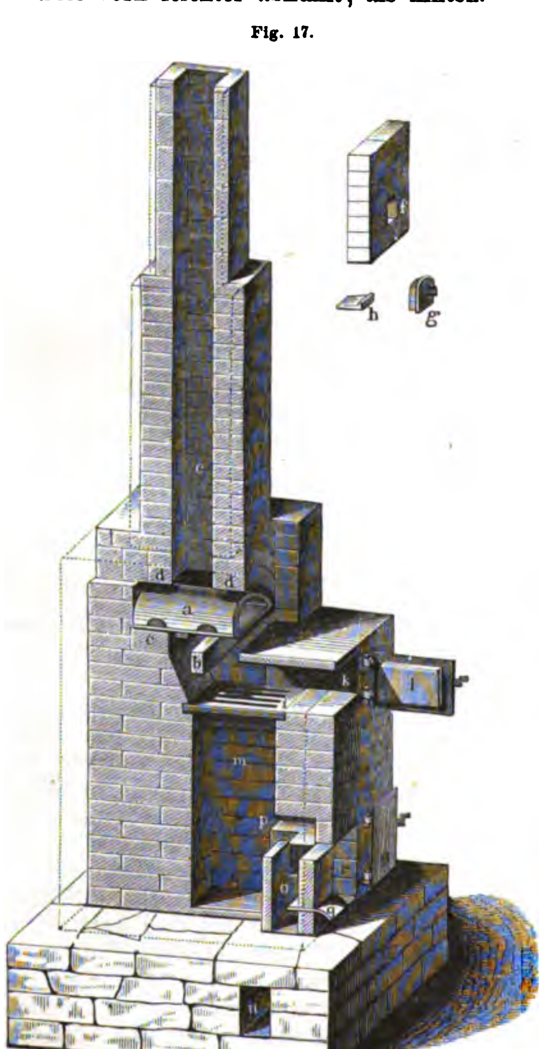
1) Steinkohlenofen mit dem Schürloche an der Vorderseite (Taf. II, Fig. 19—24; Taf. III, Fig. 27, 28): *a* Muffel mit 24 mm Fall nach vorn, hinten auf 3 feuerfesten Thonfüssen *b*, mitten auf dem feuerfesten Tragsteine *c* und vorn in einem Falze des Ziegels ruhend, welcher die unterste Lage der Stirnmauer bildet. *d'* mit dünnem Thonbreie verstrichene, gut auf einander passende Ziegel, welche behufs Einsetzung einer neuen Muffel, eines Tragsteines oder der nur trocken eingelegten Füsse *b* herausgenommen werden können.

Zum Losmachen des durch einen eingeschobenen Stein und eisernen Keil befestigten Tragsteines *c* führt in dessen Verlängerung ein Canal nach aussen, welcher für gewöhnlich mit einem Steine zugesetzt ist. Damit das Muffelblatt *a'* nicht anklebt, werden Tragstein und Thonfüsse mit Kapellenmehl bestreut. *d* Rost mit etwa 24 mm Fall, aus etwa 6—7 gusseisernen Traillen bestehend, welche 10—12 mm weit oder mehr auseinander liegen je nach der Qualität der Steinkohlen, und an der einen Seite etwas Spielraum für die Ausdehnung haben. *e* Schürloch, welches zur Decke 2 feuerfeste Thonplatten *f* hat und durch eine innen mit feuerfester Masse an Federn dick ausgekleidete Thür *g* zu schliessen ist. *h* Aschenfall mit Thür *i*, in welcher das verschliessbare Zugloch *k*. *l* Luftzuführungscanal, welcher unterwärts wenn möglich mit einem ins Freie (am besten nach der Richtung des herrschenden Windes), in eine Rösche, einen Graben u. s. w. mündenden Canal *m* in Verbindung steht und durch den Schieber *n* geschlossen werden kann. Je nach der Stärke des durch einen solchen Luftcanal *l* bewirkten Zuges variirt die Höhe der mit einem Thonsteinschieber *o* versehenen Esse *p*, welche durch ein etwa 15 cm weites Eisenrohr mit der Haupt-

1) Rittinger's Erfahrungen im berg- u. hüttenm. Maschinen-, Bau- und Aufbereitungswesen. 1857, S. 29.

esse verbunden wird. Man legt die Esse oder den Fuchs zweckmässig mehr nach der Vorderseite des Ofens zu, als in der Zeichnung angegeben, um die Flamme mehr nach hier zu ziehen, weil sich die Muffel vorn leichter abkühlt, als hinten.

Fig. 17.



Bei einem gut wirksamen Luftcanale, bei dessen Vorhandensein die Aschenfallthür *i* bis auf das Zugloch *k* verschlossen bleiben muss, genügt eine niedrigere Esse; fehlt ein besonderer Luftcanal *l*, so muss man bei theilweise geöffneter Stubenthür Luft durch eine grössere Oeffnung in der Aschenfallthür *i* unter den Rost führen oder diese ganz öffnen und die Esse erhöhen. Es empfiehlt sich aber immer auch in ersterem Falle, die Probiröfen mit einer bis 12 m hohen Esse in Verbindung zu bringen. Entweder hat jeder Ofen eine Esse für sich oder mehrere Oefen sind mit einem gemeinschaftlichen Schlote versehen. Hat der Ofen keinen hinreichenden Zug, so strömt bei geöffneter Muffelmündung zu viel kalte Luft ein und kühlt die Muffel und die Proben in unerwünschter Weise ab. Zum Schliessen der Muffelmündung *g* dient ein Vorsetzblech oder ein aus hartgebrannter Masse bestehender Vorsetzstein (Taf. II, Fig. 25), welcher behufs des Anfassens entweder in der Mitte nur eine Vertiefung hat, in welche man einen Holz- oder Eisenstab steckt, oder daselbst einen eisernen Henkel enthält, in welchen man mit einem Hebehaken (Taf. II, Fig. 26) fasst.

Die die Muffeln und den Feuerungsraum umgebenden Ofentheile, sowie der untere Theil der Esse sind aus feuerfestem Materiale aufgeführt. Die Muffel muss vom Gewölbe und an der Hinterseite vom

Gemäuer 50 mm abstehen. Eine Muffel von den angegebenen Dimensionen fasst 24 Ansiedescherben (Taf. VI, Fig. 76) oder 24 Bleituten (Taf. VI, Fig. 81) oder 42—48 kleine (Taf. VI, Fig. 93 b u. c) oder 25 grosse Bleischerben (Taf. VI, Fig. 93 a).

Die vorstehende Zeichnung (Fig. 17) verdeutlicht die innere Einrichtung eines solchen Ofens noch näher. *a* thönerne Muffel, auf Tragsteinen *b* und Füssen *c* ruhend. *d* Gewölbe mit 4.9 cm Zwischenraum mit den Muffelwänden. *e* Esse, 14.7 cm weit und 3—4 m hoch. *f* Muffelmündung, 12 cm weit und 14.6 cm hoch, mit Vorsetzstein *g* zu schliessen. *h* Keilstein zum Verschliessen eines über der Muffel angebrachten Schlitzes (zum Anwärmen von Blechen u. s. w.) *i* Rost, 26.8 cm breit, 51.4 cm lang, 28.1 cm unter der Muffel. *k* Schürloch, 22 cm hoch und 26.8 cm weit. *l* Schürlochsthür. *m* Aschenfall, hinten 76.8 cm hoch und 26.8 cm weit. *n* ins Freie mündender Luftcanal von 22 cm Weite zur Luftzuführung unter den Rost durch den 9.8 cm weiten Zug *o* und *p* mit Schieber *q*. *r* Aschenfallthür, 26.8 cm breit und 34.2 cm hoch.

Die Probiröfen des Aachener Polytechnikums[1]) für Feuerung mit Steinkohlenbriquettes haben 430 mm lange, 300 mm breite und 180 mm hohe Muffeln mit 70 mm Zwischenraum zwischen Muffel- und Ofenwänden und 430 mm Höhe über dem Roste von 360 mm Länge und Breite. Schürloch 250 mm hoch und 890 mm über der Zimmersohle, Aschenfallweite 320 und 350 mm. Muffelmündung 150 mm hoch und 1.32 m über der Zimmersohle. Esse 170 mm weit und lang, gleich vorn über der Muffel, welche nur hinten und vorn unterstützt ist. Dicke des Gemäuers am Aschenfalle 300 mm auf jeder Seite. Es sind getheilte gusseiserne Muffeln versucht.

Die Steinkohlenmuffelöfen in der Berliner Bergakademie[2]) in zwei Grössen der Muffeln sind mit Eisenplatten gepanzert und ein Wagen unter dem Roste nimmt die Asche auf.

Ofen mit einer Muffel.

2) Probirofen mit dem Schürloch an der Hinterseite (Taf. III, Fig. 29—32). Die Muffel, vorn in einem Falze der Stirnwand *a*, mitten auf einem Tragsteine *b* und hinten auf 3 Thonfüssen *d* ruhend. *c* zwischen Tragstein und Vorwand *a* eingeschobene Ziegelstücke. *e* feuerfeste Platte zur Auflage der Thonfüsse *d*, an ihren Enden durch die Absätze *f* unterstützt. Der Tragstein *b*, aus zwei gut gegen einander zwischen die Seitenwände des Feuerraumes eingespreizten gleichen Theilen bestehend, wird nebst Unterlagsziegeln mit einem dicken Breie von feuerfestem Thone und Knochenasche überzogen, damit das darauf liegende Muffelblatt nicht anklebt. Die 53 mm vom Gewölbe und der Rückwand abstehende Muffel hat 20 mm Fall nach der mit einem Vorsetzsteine zu schliessenden Muffelöffnung *h*, welche in der mit gut passenden, mit dünnem Lehmbreie verstrichenen Ziegeln *i* verschlossenen Vorwand *g* ausgespart ist. Der Vorsetzstein (Taf. III, Fig. 33) hat eine durch einen Thoncylinder *x'* geschlossene Oeffnung und steht auf einem Ziegelstücke *y*. Mittelst eines in einer Handhabe befestigten Eisenstiftes (Taf. III, Fig. 34) kann man den Thoncylinder oder den ganzen Vorsetzstein hervorheben.

---

1) Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1877, Taf. 12, Fig. 3—5. 2) B. u. h. Ztg. 1880, Taf. 2, Fig. 1—5.

R Rost, parallel dem Muffelboden, aus 6 gusseisernen Traillen von 45 mm Breite und 37 mm Dicke bestehend, mit 10 cm langen Köpfen so auf dem Mauerwerke des Aschenfalles aufliegend, dass sie den zur Ausdehnung erforderlichen Spielraum *x* haben. Die Zwischenräume des Rostes betragen $^1/_4$ seiner ganzen Fläche. Bei nicht backenden Steinkohlen genügen Roststäbe von 14 mm Breite und 8 mm Zwischenraum. *I* Schürloch, dessen Thür an der inneren Seite einen 5 cm breiten Blechansatz zur Aufnahme eines Lehmbeschlages oder eines Ziegels (Muffelblattes) hat. *K* Feuerungsraum. *S* Aschenfall mit dem Schieber *n* verschlossen, den man nur behufs Ausräumens der Asche öffnet. Die Verbrennungsluft tritt aus dem Hauptzugcanale *M* durch den mit Schieber *m* versehenen Canal *l* aus der Blechlutte *m'* in den Aschenfall. *L* Esse, mit dem Thonschieber *o* verschliessbar, welchen ein Blechstreifen mit 2 Oehren umgreift, in welchen eine Zugstange befestigt ist, die in einer Blechhülse durch die Vorderwand des Mantels geht. Die Essen mehrerer Oefen münden in einen gemeinschaftlichen Canal, welcher in eine Hauptesse führt. (Siehe die nähere Einrichtung des Přibramer Hütten-Laboratoriums in § 34, Taf. V, Fig. 61—64.)

Oefen mit mehreren Muffeln. Die Montanlehranstalt zu Přibram besitzt Muffelöfen dieser Art mit 2 und mehreren über einer Feuerung neben einander stehenden Muffeln, bei welcher Einrichtung die Hitze besser ausgenutzt wird und man für verschiedene dokimastische Operationen passende, stufenweise abnehmende Temperaturen hervorbringen kann.

Deville's Ofen. Eines ähnlichen Ofens mit 2 Muffeln bedient sich Deville [1]) beim Abtreiben von Platin und Blei, in welchem sich die Muffeln besser halten sollen, weil sie von der Steinkohlenasche weniger angegriffen werden.

23. Muffelöfen für gasförmiges und flüssiges Brennmaterial.

Gasöfen. 1) Mit Leuchtgas geheizte Oefen [2]) gestatten bei bequemer und reinlicher Arbeit und Unabhängigkeit vom Zuge eine sichere Regulirung der Temperatur, kommen rasch in Hitze, die Muffel hält lange aus und sie nehmen wenig Raum ein. Je nach der Stellung der Brenner lassen sich unterscheiden:

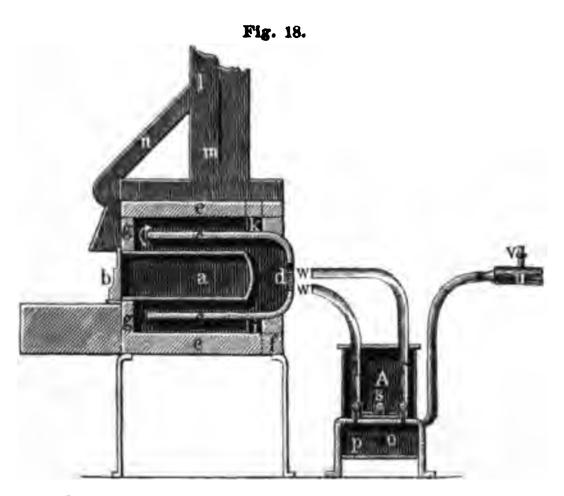
a) Oefen mit Heizung an der Hinterwand. Dieselben, die älteren, kommen langsamer in Gluth, als die von unten geheizten; die Stellung der Düsen erfordert besondere Sorgfalt, der Boden wird weniger erhitzt und die ganze innere Einrichtung ist weniger haltbar. Hierher gehört u. A. Perrot's Ofen [3]) (Fig. 18): *a* Thonmuffel mit feuerfestem Mantel *c* und Vorsetzstein *b*. *e*, *f*, *g* Ofenwände aus Blech mit feuerfestem Futter. *d* Oeffnung zum Eintritte des Gemisches von Leuchtgas und Luft aus dem Brenner *A* mit der Abtheilung *p*, in welche bei *o* aus der mit einem Manometer *v* und einem Gaszähler verbundenen

---

1) Dingl. 154, 142. 2) Illustrirte Preisverzeichnisse von Rohrbeck und Muencke in Berlin von 1880 u. 1879. — Als geschickter Verfertiger von Gasprobiröfen ist der Mechaniker Issem in Berlin, Schwedenstrasse 19 (Gesundbrunnen), zu empfehlen. U. A. bei Dr. Herm. Rohrbeck in Berlin, 112 Königsgrätzer Strasse (s. dessen illustr. Catalog von 1880, S. 48) kostet ein Perrotofen mit 6 Brennern an der Hinterseite bei Muffeln von 105 × 65 × 150 mm 150 ℳ, ein französischer Ofen mit 5strahliger Gaslampe unterhalb des Bodens 50 ℳ — Bei Muencke kostet Wiessnegg's Muffelofen 45 ℳ, Fletcher's Ofen 72.50 ℳ — Fletcher, Museum Street, Warrington, List Nr. 80, Oct. 1876, Gas furnaces, Blowpipes etc. (auch in Glaser's Ann. f. Gewerbe- u. Bauwesen 1880, Nr. 84, S. 487). 3) B. u. h. Ztg. 1870, S. 398; 1872, S. 235.

Röhre *u* das Leuchtgas eintritt, durch enge Canäle in mehrere Brennerröhren *q* und *r* zieht und sich hier mit Luft mischt, welche durch mit Schiebern versehene Oeffnungen unten in die Brennerröhren einzieht. Durch einen gemeinschaftlichen Griff lassen sich sämmtliche in 2 Reihen stehende Schieber zugleich stellen. Bei *w* tritt die Flamme durch *d* in den Raum zwischen Muffel *a* und Mantel *c* und die Verbrennungsproducte gelangen an der Vorderseite in den den Mantel umgebenden Aussenraum und ziehen durch die Oeffnungen *i* und *k* in den mit einem Register *m* versehenen Schornstein *l*, in welchen auch aus der Muffelmündung austretende Dämpfe durch das Rohr *n* gelangen. Die Bedienung des Ofens geschieht in der Weise, dass man die Düsen *w* der Oeffnung *d* auf 2—3 cm nähert, bei passender Schieber- und Hahnstellung anfangs nur wenig Gas einlässt, dieses bei *w* anzündet und dann den Gasstrom so verstärkt, dass bei einer Pressung von 15—70 mm noch eine blaue Flamme entsteht, indem man den Zug durch die Drosselklappe *m* regulirt. Es ist dann gewöhnlich nach 12—15 Min. der Ofen bei 0.5—0.6 ccm Gasverbrauch in der Stunde hinreichend heiss. Die Düsen müssen genau gestellt werden, damit keine kalten Stellen in der Muffel bleiben, und diese selbst muss behufs gleichmässiger Erhitzung genau concentrisch zum Mantel stehen.

Fig. 18.



b) Oefen mit Heizung von unten. Dieselben haben die oben erwähnten Vorzüge und sind so eingerichtet, dass sich entweder im Boden des Ofens ein Schlitz befindet, unter welchem mehrere (4—5) schnabelförmige Bunsen'sche Brenner neben einander stehen, und zwar entweder verschiebbar oder auf einer gemeinschaftlichen Gasröhre befestigt (französische Oefen, Oefen von Wiessnegg (Fig. 90 a, § 249), von Lenoir und Forster in Wien), oder es befindet sich im Boden eine kreisförmige Oeffnung, unter welcher im Kreise angeordnete Brennerröhren, nach Art der Perrot'schen Einrichtung, stehen (Oefen von Fletcher und der Societé genevoise pour la construction d'instruments de physique à Genève). Fletcher's neuester Muffelofen[1]) mit 250 mm langer, 135 mm breiter und 110 mm hoher Muffel verbraucht stündlich 1 ccm Gas, durch einen 12 mm weiten Schlauch zugeführt. Eine sehr zweckmässige Vereinfachung der Luftzuführung u. s. w. ist von Issem (S. 60 Anmerk.) dadurch geschaffen, dass das Gasrohr in einen hohlen Ring mündet, welcher an der inneren Peripherie Löcher hat und unter der runden

1) Glaser's Ann. 1880, Nr. 84, S. 487.

Oeffnung im Boden des Ofens auf einem Dreifusse ruht. Das Gasrohr hat unterhalb des Ringes symmetrisch vertheilte Luftzuführungsöffnungen, welche durch eine ringförmige, symmetrisch gelochte Reibervorrichtung, an einem Hebel drehbar, mehr oder weniger geschlossen werden können. Aus dem lichten Raume des Hohlringes treten dann nach dem Anzünden des Gases die Flammen durch die Bodenöffnung zur Muffel (Berliner Bergakademie). — Kleine Gasöfen für eine Kapelle zum Abtreiben sind von Hempel[1]) construirt.

Oefen für flüssige Brennmaterialien.

2) Mit flüssigen Brennstoffen[2]) (Petroleum, Theeröl u. s. w.) geheizte Oefen sind von Andouin und Deville derart eingerichtet, dass die Flüssigkeit aus Trichtern auf mit Rinnen versehene, schräg gestellte erhitzte Roststäbe tröpfelt, sich dabei in Dampf verwandelt und dieser verbrennt. Diese Oefen, noch wenig verbreitet wegen der leichten allgemeineren Zugängigkeit von Leuchtgas, sind in Deville's Laboratorium in Paris in Anwendung und arbeiten billiger, als Gasöfen.

Bedienung der Muffelöfen.

24. Arbeiten bei Anwendung von Muffelöfen. Hierher gehören hauptsächlich:

1) Das Einsetzen der Muffel. Durch eine halbkreisförmige, dem Verticalquerschnitte der Muffel entsprechende Oeffnung in der Vorderwand gemauerter Oefen (Taf. II, Fig. 19—24; Taf. III, Fig. 27—32) setzt man die Muffel nebst Boden auf die mit Kapellenasche bestreuten Tragsteine, verschmiert die Fugen zwischen der Mündung und der Vorderwand des Ofens mit feuerfestem Thone und schliesst die Oeffnung in derselben durch halbringförmige Steine. Die Muffel erhält etwas Ansteigen nach hinten zur Erleichterung des Einsetzens der Gefässe und zur besseren Uebersicht über dieselben. Bei eisernen Holzkohlenöfen (Taf. I, Fig. 1—9) werden die Muffeln von oben auf mit Kapellenasche überstreuten Tragstangen (Traillen) oder auf durch den Ofen hindurch gehenden Tragsteinen eingesetzt, die auf Sitzen ruhen (Taf. I, Fig. 16).

2) Das Anfeuern des Ofens. Bei Holzkohlen- und Cokesöfen (Taf. I, Fig. 1—18) bringt man durch das unterste Zugloch *h* glühende Kohlen auf den Boden des Ofens oder auf dessen Rost, thut darauf wohl flammegebende Brennstoffabfälle und füllt den Ofen von oben mit Brennstoff, welcher sich allmählich entzündet, so dass grössere Oefen nach 1—1¼ Stunden in voller Gluth sind. — Bei Steinkohlenöfen heizt man etwa ½ Stunde lang mit Torf oder Holz, schürt dann oder auch schon früher Steinkohlen nach und bringt den Ofen bei steter Unterhaltung des Feuers in 1—1½ Stunden in volle Hitze. Während dieses Anheizens befinden sich in der Muffel zu deren rascherer Erhitzung und behufs des Abäthmens (Ausglühens) Holzkohlen, welche demnächst entweder in die Muffelmündung oder vor die in der Muffel befindlichen Probirgefässe behufs Erzeugung höherer Temperaturen gelegt werden. Unabgeäthmete Kohlen zerspringen, und zwar tannene mehr, als buchene. Cokes in der Muffel sind wirksamer, als Holzkohlen.

---

1) Fresen. Ztschr. 16, 454; 18, 404. Preis bei Rohrbeck 8.25—18.75 ℳ 2) Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 21, 225.

3) Leitung des Feuers. Zur Erzielung der höchsten Temperaturen öffnet man bei Holzkohlen- und Cokesöfen ober- und unterhalb der Muffel die Luftzuführungscanäle, stockelt durch dieselben mittelst eines Hakens die glühenden Kohlen oder Cokes bei hinreichend gefülltem Ofen, herab, so dass sie die Muffel rings umgeben und auch möglichst bis an das Muffelblatt hinanreichen, und schliesst die Muffelmündung mit groben Holzkohlen; zur Herabstimmung der Temperatur werden die Zugöffnungen theilweise oder ganz mit Schiebern oder Klappen geschlossen und die Muffel ganz oder theilweise geöffnet, indem man meist eine Vorlegekohle oder besser Retortengraphit in der Muffelmündung liegen lässt. — In Steinkohlenöfen wird bei passender Stellung der Register im Luftzuführungscanale und in der Esse — so dass keine russige Flamme bleibend entsteht — derart gefeuert, dass man die Steinkohlen mittelst einer Schaufel vorn auf dem Roste zu einem Haufen aufstürzt, den hinteren Theil des Rostes aber frei oder nur mit einer dünnen Kohlenlage bedeckt lässt, damit hier hinreichende Luft zum Verbrennen der auf dem vorderen Theile des Rostes gebildeten Steinkohlengase eindringen kann. Während das Ausräumen der Holzkohlenasche keine Schwierigkeiten macht, so muss bei Cokes und Steinkohlen der Rost öfters mit einem spitzen Räumeisen (§ 49) gereinigt und bei Steinkohlen das Feuer mittelst einer eisernen Krücke (§ 49) öfters aufgerührt werden. Die durch den Rost gefallenen Cinder kann man noch weiter in Windöfen u. s. w. verwenden oder auch im Muffelofen selbst, wenn keine hohen Temperaturen zu erzeugen sind. Man braucht pro Stunde etwa 5—6 kg Steinkohlen.

4) Reparaturen. Diese bestehen z. B. in einem Auskleiden der inneren Ofenwände mit feuerfester Masse oder mit Steinen, wenn diese zum Theil zerstört sind; in dem Auswechseln schadhafter Muffeln bei Holzkohlen- und Cokesöfen durch die Mündung des Ofens, bei Steinkohlenöfen durch theilweises Herausnehmen der Stirnwand; Verstreichen von im Muffelblatte entstandenen Ritzen mit nicht zu fein gepulvertem Thone; Austhonen des Muffelblattes, wenn dasselbe bei übergegangenen Proben unrein geworden, durch Auskratzen und Aufstreuen von Kapellenasche, Kreide oder gestossener Probirscherbenmasse mittelst eines Löffels u. dgl. m.

5) Ein- und Austragen der mit passenden Zangen (Klüften) gefassten Probirgefässe, welche entweder bei geöffneter oder mit Kohlen geschlossener Muffelmündung erhitzt werden. Bei Steinkohlenöfen legt man wohl bei mit einem Vorsetzsteine geschlossener Muffelmündung noch Kohlen vor die Probirgefässe (Kupfertuten) oder zur Hervorbringung sehr hoher Temperaturen bei offener oder geschlossener Muffelmündung Kohlen um die Probirgefässe herum (Kupfergaarprobe, Kobalt- und Nickelprobe). Die auf Probebrettern in einer gewissen Reihenfolge stehenden Probirgefässe werden in dieser derart in die Muffel eingesetzt, dass das letzte Gefäss rechts auf dem Brette in die linke Ecke der Muffel kommt, wo dann die erste Probe auf dem Brette die letzte in der Muffel wird. Nimmt man die Proben in derselben Folge wieder heraus, so kommen sie auf dem Probebleche in ihrer früheren Anordnung wieder zu stehen.

6) Reinigen des Ofens nach beendigter Arbeit. Man zieht mit der Kratze Alles aus der noch glühenden Muffel, öffnet die Schürthür, lässt den Rost etwas abkühlen, zieht in noch heissem Zustande Schlacken u. s. w. unter Aufgiessen von wenig Wasser aus und reinigt den Rost vollständig.

B. Zug- oder Windöfen.

Construction der Zugöfen.

25. Allgemeines. Die Zug- oder Windöfen, bald transportabel aus mit Thon ausgekleidetem Eisenbleche, bald mit Steinen fest aufgemauert, sind kleine Schachtöfen, deren Heizraum nach unten durch einen Rost begrenzt ist, auf welchem die mit Probirgut versehenen Schmelzgefässe (Tiegel, Tuten) durch dieselben umgebendes verkohltes Brennmaterial (Holzkohlen, Cokes) oder durch die Flamme von rohem Brennmateriale (Steinkohlen) erhitzt werden. Eine Esse, welche entweder über dem Ofenschachte (Taf. III, Fig. 39; Taf. IV, Fig. 48) liegt oder seitlich gelegen durch einen Fuchs mit dem Schachte verbunden ist (Taf. III, Fig. 36, 37), saugt die zur Verbrennung erforderliche Luft durch den Rost aus dem mit einem Register versehenen Aschenfalle an; zuweilen wird Gebläseluft (Unterwind) in den Rost geleitet oder er steht mit einem ins Freie mündenden Canale in Verbindung (Taf. III, Fig. 37, oder ähnlich wie bei Steinkohlenöfen Taf. III, Fig. 29). Je nach der Anzahl der anzustellenden Proben erhält der Ofenschacht eine verschiedene Weite und auf die darin hervorzubringende Temperatur hat ausser der Dichtigkeit des Brennmateriales besonders die Höhe der Esse und des Ofenschachtes Einfluss. Eine etwas abweichende Construction der Rostvorrichtung erheischt die Anwendung von verkohltem oder flammegebendem Brennmateriale, und bei Gasfeuerung bedarf es keines Rostes. Meist werden Windöfen, bei vollständigerer Ausnutzung des Brennmateriales als in Muffelöfen, zu solchen Processen angewandt, bei welchen nur Hitze zu erzeugen und der Luftzutritt zum Probirgute nicht erforderlich ist, seltener, wo Luft zutreten muss (z. B. beim Rösten von Kupferproben nach dem englischen Probirverfahren). Zuweilen macht man in dem Schachte Schmelzproben und treibt gleichzeitig Werkblei im Fuchse ab, wo dann aber im Deckel des Ofens eine Oeffnung zum Luftzutritte in den Fuchs vorhanden sein muss (Belgien, Binsfeldhammer bei Stolberg). An der Vorderseite können drei verschliessbare Oeffnungen vorhanden sein, eine unter dem Roste zum Ausräumen der Asche, eine im Niveau des Rostes zum Einsetzen von Proben und eine engere darüber zur Entnahme von Gasproben, Einführung eines Pyrometers u. s. w.

Brennmaterial.

26. Windöfen für verkohltes Brennmaterial (Taf. III, Fig. 35—40; Taf. IV, Fig. 41—43). Man wendet entweder Holzkohlen, am liebsten Buchenholzkohlen, oder zur besseren Hervorbringung höherer Temperaturen auch aschenarme Cokes in gleichmässigen, nicht zu grossen Stücken (von Wallnuss- bis Eigrösse), aber auch nicht in so kleinen Stücken an, dass der Zug gehemmt wird. Anthracit verhält sich ähnlich wie Cokes. Bei Holzkohlen arbeitet man am reinlichsten, weil die Cokesasche die Schmelztiegel angreift und leichter auf dem Roste

anhaften macht. Die Temperaturen fallen bei gehörigem Luftzutritte um so höher aus, je aschenärmer und dichter die Cokes sind. Man kann bei entsprechender Essenhöhe selbst mit fichtenen Kohlen die zu Roheisenproben erforderlichen hohen Temperaturen hervorbringen.

Ofenconstructionen.

Solche Oefen sind entweder transportabel oder festgemauert, je nach localen Verhältnissen. Erstere bestehen aus starkem Eisenbleche mit feuerfestem Futter; zweckmässig werden feststehende Oefen derart hergestellt, dass man solche feuerfest ausgefütterte Eisenblechöfen in das Mauerwerk einhängt, so dass zwischen diesem und dem Blechcylinder ein Zwischenraum bleibt, wo dann bei der Ausdehnung des Schmelzofens das Mauerwerk nicht leiden kann (Berliner Bergakademie).

Festgemauerte Oefen.

1) Festgemauerte Windöfen. Dieselben enthalten nachstehende Theile:

a) Heizraum A, nach unten vom Roste, nach oben von der Gichtmündung begrenzt und wegen leichterer Herstellung meist quadratisch oder oblong, wohl nur bei Oefen für höhere Temperaturen kreisrund. Derselbe enthält ein Futter (Kernschacht) aus feuerfesten Steinen, dahinter das mit Eisenplatten umkleidete oder gut verankerte Rauhgemäuer, bei Oefen für höhere Temperaturen zwischen beiden wohl eine Füllung aus schlechten Wärmeleitern (Asche, Sand, Barnstein- oder Schlackenstückchen u. s. w.). Die Weite des Feuerungsraumes richtet sich hauptsächlich nach der Anzahl der aufzunehmenden Schmelzgefässe, die Höhe nach der zu erzeugenden Temperatur und der Qualität (besonders Dichtigkeit) des Brennmateriales. Je schwerer entzündlich das letztere und je höher die Temperatur zu steigern, um so höher nimmt man den Ofenschacht. Höhere Oefen haben oberhalb des Rostes in der Seitenwand eine mit Steinen verloren zu vermauernde Oeffnung a (Taf. III, Fig. 37) zum Ein- und Austragen der Gefässe, bei kleineren Oefen findet solches meist durch die Gichtöffnung statt. Zuweilen dienen die Canäle a auch zur Zuführung von Luft zum Brennmateriale behufs Steigerung der Temperatur (früherer Clausthaler Silberschmelzofen, Taf. VIII, Fig. 151—154).

b) Rost B, meist aus horizontalen guss- oder schmiedeeisernen Traillen bestehend, deren Stärke mit der Weite des Feuerungsraumes und der Höhe der zu erzielenden Temperatur zunimmt und die bei grosser Weite des Ofens auch wohl durch einen quer unter dem Roste liegenden Träger unterstützt werden. Zuweilen findet man Roste mit radialer Stellung der Traillen, gleich in einem Stücke gegossen (Taf. VIII, Fig. 154). Die Zwischenräume zwischen den einzelnen, am besten beweglichen Traillen müssen, ohne dass zu viel unverbrannter Brennstoff durchfällt, mit der schwereren Entzündlichkeit des Brennmateriales, sowie der Quantität und der Schmelzbarkeit der Asche zunehmen, so dass sie bei Cokes weiter sind, als bei Holzkohlen. Die Traillen müssen hinreichend Spielraum bei ihrer Ausdehnung haben, am besten so eingerichtet sein, dass man jeden Roststab für sich herausziehen kann. Zum gleichmässigen Erhitzen solcher Tiegel versieht man die Windöfen wohl mit seitlichen Rosten.[1])

1) Berthier-Kersten's Probirkunst I, 111, 183.

c) Aschenfall *D* unter dem Roste, mit Schieber oder Thür *b* zur Regulirung des Zuges mehr oder weniger verschliessbar und, von dem Querschnitte des Heizraumes, aus ordinären Ziegeln aufgemauert. Zur Erzeugung höherer Temperaturen empfiehlt es sich, den Aschenfall völlig zu schliessen und durch einen nach der Richtung des herrschenden Windes ins Freie führenden, tiefer liegenden Canal *c* (Fig. 37, 41) Luft in denselben einzuleiten. Auch kann man, um von atmosphärischen Einflüssen unabhängig zu sein, die Schmelzzeit abzukürzen und um eine höhere Esse zu sparen, schwach gepressten Wind aus einem Ventilator, Dampfstrahlgebläse u. s. w. unter den Rost blasen (Unterwindöfen).

d) Esse *E* mit oder ohne Fuchs *F*. Seltener liegt die Esse gerade über der Gichtöffnung des Heizraumes auf einem domartig sich erweiternden Unterbau *d* (Kuppel, Dom, Taf. III, Fig. 38, 39) und dann die Oeffnung *e* zum Eintragen von Proben und Brennmaterial in dieser Kuppel (z. B. in Přibram bei in der Hausmauer eingelassenen Oefen), als seitwärts von dem Ofenschachte, und ist dann mit diesem durch einen mehr oder weniger ansteigenden Fuchs verbunden (Taf. III, Fig. 37; Taf. IV, Fig. 41—43; Taf. VIII, Fig. 153), oder der Fuchs mündet in einen für mehrere Oefen gemeinschaftlichen horizontalen Canal *f*, der in eine Esse führt (Taf. III, Fig. 35). Seltener befindet sich der Fuchs unter dem Roste und die Feuergase ziehen nach unten ab, was ein langsames Anheizen des Ofens und kräftiges Erhitzen der Proben gestattet (Schemnitz). Esse und Fuchs sind entweder gemauert und letzterer dann aus feuerfestem Materiale, erstere nur in ihrem unteren Theile aus solchem hergestellt, oder die Esse besteht aus gusseisernen oder eisenblechernen Röhren. Zur Verhütung von Feuersgefahr bei etwaigem Reissen umgiebt man bei grösseren Oefen die aus feuerfesten Steinen gemauerte Esse mit einer Ummantelung aus gewöhnlichen Backsteinen, so dass zwischen beiden ein etwa 35—50 cm breiter Zwischenraum bleibt (früher im Clausthaler Laboratorium, Taf. III, Fig. 37), in welchem man durch mit Steinen lose zu verschliessende Oeffnungen des Mantels zur Abkühlung des inneren Gemäuers Luft circuliren lassen kann. Beide Gemäuer sind durch einzelne ineinander greifende Backsteine mit einander verbunden. Zur Regulirung des Zuges dient entweder ein Schieber unten in der Esse oder bei Oefen für hohe Temperaturen, wo der Schieber zu stark angegriffen werden würde, befindet sich auf der Esse eine durch eine bis in den Probirraum herabgehende Zugstange auf und nieder zu lassende Klappe. Die Weite von Schornstein und Fuchs muss mit derjenigen des Heizraumes im Verhältnisse stehen und dieses ist meist $^1/_4$—$^1/_2$: 1 zwischen Schornstein und Heizraum; die Höhe des Schlotes richtet sich nach der zu erzeugenden Temperatur und der Dichtigkeit des Brennmateriales. Für Oefen zu Blei- und Kupferproben genügt bei Holzkohlenfeuerung meist eine 1.4—3 m hohe Esse, für Eisenproben kann dieselbe zweckmässig 6—12 m und höher sein. Ein Ofen zur Untersuchung der Schmelzbarkeit der Silicate, zum Schmelzen von Mangan, Kobalt, Nickel u. s. w. bei Cokes oder Anthracit muss einen bis 18 m hohen Schlot haben. Zuweilen erhält die Esse an ihrer Mündung einen domartigen Funkenfang aus Drahtgeflecht.

Bei Oefen mit seitlich gelegener Esse hat der Heizraum

entweder einen aufklappbaren geneigten Deckel *C* aus Gusseisen oder aus in einem eisernen Rahmen eingefassten Steinen (Taf. III, Fig. 37; Taf. IV, Fig. 41), welcher an einer über eine Rolle laufenden Kette mittelst eines Gegenwichtes leicht gehoben werden kann, oder der Deckel lässt sich in horizontaler Richtung von der Ofenmündung abziehen und besteht dann zweckmässig aus zwei ungleich breiten, mit einer Handhabe versehenen feuerfesten Steinen, von denen meist der vordere nur vorgezogen zu werden braucht (Taf. III, Fig. 36, 37). Zuweilen besteht der Deckel aus in einen eisernen Rahmen gespannten feuerfesten Steinen (Taf. III, Fig. 44) oder einer beweglichen Blechhaube (Taf. III, Fig. 153) oder einer verticalen, mit Thon ausgefütterten Arbeitsthür *e* (Taf. III, Fig. 38), letztere beiden Constructionen hauptsächlich in Oefen zum Schmelzen grösserer Metallmassen.

Der Fuchs der Windöfen wird, wie bemerkt (S. 64), zuweilen statt Muffelofens zum Abtreiben von Werkblei benutzt. In seltenen Fällen fehlt bei Windöfen die Esse ganz, und man bewirkt den Zug allein durch einen Luftzuführungscanal (Lechprobenofen zu Arany-Idka von 24 cm Höhe mit 95 cm hohem Aschenfalle, in welchen ein 16 cm weiter, unter der Ofensohle liegender Luftzuführungscanal seitlich einmündet).

Combinirte Muffel- und Windöfen.

Man kann einen Muffelofen mit Rost dadurch leicht in einen Windofen umwandeln, dass man die Muffel herausnimmt und den Ofen mit Kuppel und Zugrohr versieht, wenn nicht schon eine Esse vorhanden ist. Umgekehrt lässt sich ein Windofen als Muffelofen dadurch einrichten, dass man auf den Rost einige Untersetzer oder Probirscherben, auf diese die Muffel oder in Ermangelung einer solchen einen umgelegten, in seinem Boden mit einigen Zuglöchern versehenen hessischen Tiegel setzt und die Muffelmündung nach aussen gehen lässt (Taf. I, Fig. 18 a).

Beispiele von festgemauerten Windöfen für Blei- u. Kupferproben.

Holzkohlen-Windöfen für Bleiproben erhalten zweckmässig 20—30 cm Weite oder für eine grössere Anzahl Tiegel 28—30 cm Breite und 34—37 cm Länge, in beiden Fällen bei 25—35 cm Höhe, 15 bis 30 cm hohem Aschenfalle, etwa 15 cm breiter und 15 cm hoher Aschenfallthür und 1.75—2.34 m hoher Esse von 10—12 cm Durchmesser. — Für Kupferproben wählt man, allerdings unter Verlängerung der Schmelzdauer, dieselben Dimensionen oder erhöht zur Verkürzung derselben die Esse um 1.7—1.75 m. Eines Luftzuführungscanales unter den Rost bedarf es nicht. In einem solchen Ofen muss sich bei wenigstens 6 Tuten in einer halben Stunde eine Hitze hervorbringen lassen, bei welcher 1 Probircentner (3.75—5 g) Kupfer unter einer leichtflüssigen Schlacke in Fluss kommt. Auch für höhere Temperaturen bestimmte Zugöfen können für Blei- und Kupferproben bei passender Regulirung des Zuges und Verkürzung der Schmelzzeit angewandt werden.

Als Beispiele für derartige Oefen mögen folgende gelten:

Berliner Bergakademie.[1]) Mit feuerfester Masse ausgefütterte Eisenblechcylinder in Mauerwerk mit Spielraum eingehängt und dieses mit Eisenplatten an der Vorderseite versehen; Aschenwagen in verschliessbarem Aschenfalle, in welchen ein ins Freie gehender Canal mündet. Ofen für Bleiproben im Futter 34 cm weit und 20 cm hoch bis

1) B. u. h. Ztg. 1880, S. 2, Taf. II, Fig. 6—8.

zum Fuchse; für Kupferproben resp. 34 und 26 cm bei 10 m hohem Schornsteine mit Register.

Aachener Polytechnicum.[1]) Ofen für Bleiproben 33 cm weit und vom Roste bis zur Schachtmündung 82 cm hoch, Höhe des Fuchses 18 cm, Weite 15 cm; der Ofen in Gestalt eines ausgefütterten Eisencylinders steht auf dem mit Eisenschienen armirten Ziegelbelage des Canalgewölbes; die Roststäbe liegen frei, lassen sich herausziehen und zur Herstellung eines gleichmässigen Zwischenraumes ist die Hälfte der Stäbe mit aufgeschlitzten und gabelförmig auseinander gesperrten Enden versehen.

Tarnowitzer Ofen für Proben im eisernen Tiegel. Höhe des oben abgeschrägten Ofens vorn 77 cm, hinten 85 cm, Höhe des Schachtes vom Roste bis Mündung am niedrigsten Punkte 40 cm, Weite 27 cm, äusserer Durchmesser des Ofens 60 cm, Höhe des Aschenfalles 30 cm, Breite desselben 27 cm; Weite des Fuchses 18 cm, Höhe desselben 8 cm; Esse 47 × 50 cm bei 11.7 m Höhe von der Hüttensohle ab.

Freiberger Windöfen für 10 Bleiproben: 35.4 cm hoch, 33.65 cm lang und 26.25 cm breit; 7 Traillen zum Roste; die Aschenfallthür von 15.34 cm Breite und 14.16 cm Höhe liegt 14.16 cm unter dem Roste, ohne Zuführung künstlichen Luftzuges.

Früherer Clausthaler Windofen für 6—8 Bleiproben: 35 cm hoch, 27 cm lang und breit bei 15 cm hohem Aschenfalle. 2 ansteigende Füchse, vorn 11, hinten 5 cm hoch, führen 5 cm unter der mit einem Thondeckel versehenen Ofenmündung in zwei gusseiserne Röhren von 8.5 cm Weite und 1.9 m Höhe.

Englische Windöfen für Kupferproben haben z. B. 40 cm Höhe und 20—26 cm Weite; für Bleiproben 23 cm Weite und 33 cm Höhe oder selbst 20 cm Weite und 26 cm Höhe, bei Cokesfeuerung mit 9 m hohem Schornsteine.

Windofen in Rivot's Laboratorium in Paris (Taf. V, Fig. 67). Kleiner Ofen *F* zum Rösten und für eine Bleiprobe in eisernem Tiegel: Weite 0.18, Höhe 0.12, Wandstärke 0.06, Aschenfallhöhe 0.12, -Weite 0.14 m. — Grösserer Ofen für Kupfer- und Bleiproben: Weite 0.22, Höhe 0.26, Wandstärke 0.06 m.

Schemnitzer Ofen mit Fuchs unter dem Roste: Ganze Höhe 110 cm, Höhe des Schachtes über dem Roste 60 cm, Länge desselben 60 cm, Breite desselben 30 cm; Höhe des Aschenfalles 50 cm, Dicke des Schachtmauerwerkes 16 cm, Lage des Fuchses 25 cm unter dem Roste, über welchem eine 4 cm dicke Platte 10 cm weit in den Aschenfall einragt, diese mit einer schrägen Platte überdeckt; Fuchs 8 cm hoch, Esse 60 cm lang und 15 cm weit; 9 Roststäbe von 2 cm Dicke in 5 cm grossen Zwischenräumen.

Beispiele festgemauerter Windöfen für Eisenproben.

Für Eisenproben und überhaupt zur Erzeugung höherer Temperaturen wendet man Oefen mit höherem Schachte, namentlich aber mit höherem Schornsteine (bis 9—12, zuweilen 18 m) und mit Luftzuführungscanal unter dem Roste an, wie nachstehende Beispiele ergeben:

Berliner Bergakademie. Einrichtung des Ofens wie oben (S. 67) angegeben; Weite 34 cm, Höhe 37 cm bis zum 8 cm hohen Fuchse, Esse 10 m hoch.

1) Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. Bd. 21, S. 225, Taf. 12, Fig. 9 u. 10.

Ofen im alten metallurgischen Laboratorium zu Clausthal (Taf. III, Fig. 37) für 12—14 grosse (Taf. VI, Fig. 85) und 16 bis 18 kleine Eisentuten (Taf. VI, Fig. 84). *A* Heizraum. *B* Rost. *D* Aschenfall mit Luftzuführungscanal *c*. *F* Fuchs. *E* Esse mit Ummantelung (S. 66) und Klappe auf der Mündung, durch eine Zugstange zu stellen. *b* Aschenfallthür. *a* Einsatzöffnung. *C* Eisendeckel mit ausgemauertem Fachwerke, an einer Leitkette mittelst Gegengewichtes zu heben.

Holzkohlen-Windofen zu Přibram[1]) (Taf. IV, Fig. 41, 42) für 8 Eisenproben. Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 37. Der mittelst Gegengewichtes zu hebende Blechdeckel *C* ist mit feuerfestem Thone ausgefüttert, der Rost des mittelst horizontaler und verticaler Schienen zusammengehaltenen Feuerungsraumes *A* besteht aus 12 durch 2 Träger unterstützten Traillen und die runde Esse *E* hat 5.69 m Höhe. *c* Luftzuführungscanal.

Holzkohlen-Windofen zu Přibram[2]), in das Hausmauerwerk eingelassen (Taf. III, Fig. 38—40). Die verticale, mit feuerfestem Thone ausgefütterte Arbeitsthür *e* zum Einsetzen der Tiegel, zu Reparaturen im Heizraume u. s. w. hat noch eine kleinere Thür *g* zum Nachtragen von Kohlen. Die Esse ist bei 23.67 cm Durchmesser an 5.69 m hoch.

Cokes-Windofen in der Londoner Bergschule (Taf. III, Fig. 35). Der Fuchs *F* mündet in einen für noch andere 5 ähnliche Oefen gemeinschaftlichen Canal *f*, welcher in eine 19 m hohe Esse führt. Statt eines solchen gemeinschaftlichen Schornsteines ist es zweckmässiger, denselben durch Scheidewände zu theilen, so dass jeder Ofen seinen eigenen Schlot hat. Der Deckel (Fig. 36) besteht aus zwei in Eisenblech gefassten feuerfesten Steinen. Es wird mit Cokes oder 30—60 mm dicken Anthracitstücken gefeuert. Man kann in diesem Ofen Mangan und Nickel schmelzen, denselben aber auch bei passender Regulirung der Temperatur für Kupferproben anwenden, wo er dann 2—3 Schmelz- oder 4 Rösttiegel (Taf. VI, Fig. 90) aufnehmen kann. Speciell für Kupferproben bestimmte Oefen macht man so weit, dass sie 4 und mehr Schmelz- oder 6—8 Rösttiegel aufnehmen können.

Auf englischen Hütten trifft man Windöfen für 4 Eisenproben von 60 cm Höhe, 36 cm Länge und Breite, bei mindestens 9 m hohem Schornsteine und 32 mm starken Traillen mit etwa 20 mm weiten Zwischenräumen für Cokesfeuerung. Bei einem Gemenge von Holzkohlen und Cokes können letztere enger sein.

Windöfen zum Schmelzen grösserer Metallmassen u. s. w. sind z. B. vorn 42 cm und hinten 34 cm weit, 42 cm lang und bis zum Roste 45 cm tief; noch grössere Oefen 63 cm lang und breit und 58 cm tief. Der Schornstein steht unmittelbar auf dem Ofen und die Arbeitsöffnung wird durch eine verticale Thür geschlossen. Ein früherer Clausthaler Windofen zum Einschmelzen von Brandsilberstücken hat die aus Fig. 151—154 auf Taf. VIII ersichtliche Einrichtung. *A* Schmelzraum. *B* Rost. *C* bewegliche Blechhaube. *D* Aschenfall. *E* Esse, 4.67 m hoch. *a* Luftzüge. *b* Aschenfallthür. Ein Graphittiegel *c* mit

---

1) Rittinger's Erfahrungen 1857, S. 31. 2) Ebend. 1851, S. 31.

Eisendeckel fasst 100—110 Pfd. Brandsilber, welche in $1^1/_2$—2 Stunden bei einem Verbrauche von 8—10 Cbfss. (0.20—0.25 cbm) Kohlen eingeschmolzen sind.

Windöfen der Pariser Bergschule (Taf. IV, Fig. 43, 44). A Schacht. *B* Rost. *C* Ofendeckel, ein mit feuerfesten Steinen ausgefütterter Eisenrahmen. *D* Aschenfall. *E* Esse. *F* Fuchs mit Schieber in 0.65 m Höhe, neben dem Fuchse eines zweiten Windofens in eine 10 m hohe Esse mündend. Für 4 Eisentuten von 0.12—0.15 m Höhe empfiehlt Rivot einen Ofen von folgenden Dimensionen: Weite 0.33 m, Höhe über den 0.03 m dicken Traillen 0.55 m, Höhe des Aschenfalles wenigstens 0.2 m, Länge des Fuchses 0.33 m, Höhe desselben 0.11 m, Weite der Esse 0.20 m, Höhe derselben 10—12 m; Register 2 m über der Laboratoriumssohle.

Transportable Windöfen.

2) Transportable Windöfen (Taf. IV, Fig. 45, 46). Dieselben dienen meist nur für Kupfer- und Bleiproben, bestehen aus einem innen mit feuerfestem Thone ausgeschlagenen Eisenblechcylinder *A* (seltener Eisenkasten), auf welchen ein eisenblechener Dom *B* mit Thür *a* zum Nachtragen von Kohlen und Essenrohr *C* gesetzt wird. *b* Thür, zum Roste *c* führend. *d* Aschenfallthür. Der in eins gegossene Rost ruht auf Trägern *e*. *r* Handhaben. Solche Oefen können auch zu Destillationen u. s. w. benutzt werden, wo man dann entweder eine Retorte *R* auf die beiden Eisenträger *n* setzt oder eine Röhre durch die mit kleinen Thüren *x* verschliessbaren Oeffnungen oben im Ofenschachte steckt. — Ein Přibramer[1]), auf Rollen stehender oblonger Holzkohlenofen ohne Esse ist ohne Ausfütterung 120 cm lang, 49 cm breit und über dem Roste mit losen Stäben 42 cm hoch. An allen 4 Seiten des Aschenfalles befinden sich 12 aufziehbare, durch Flügelschrauben festzuklemmende Schieber. In einiger Entfernung unter der Mündung hat der Ofen 20 runde, durch feuerfeste Stöpsel verschliessbare Oeffnungen zur Aufnahme von Röhren oder Retortenhälsen.

Arbeiten bei Windöfen mit Glühfeuerung.

Die hauptsächlichsten Arbeiten bei vorbenannten Windöfen sind nachstehende:

1) Einsetzen der Probirgefässe. Da unmittelbar über dem Roste, wo die kalte Luft zum Brennmateriale tritt, die Temperatur weniger hoch ist, als einige Zoll (4—6 cm, nach Kennedy bei schwach ziehenden Oefen 2.5 cm, bei scharf ziehenden nach Thompson 5—8 cm) darüber, so muss das Probirgefäss in 3—5 cm Entfernung von den Seitenwänden so auf dem Roste zu stehen kommen, dass der am stärksten zu erhitzende Theil desselben sich im Querschnitte des heissesten Ofentheiles befindet. Probirgefässe mit einem Fusse oder Tuten (§ 38) stellt man meist direct auf den Rost, solche ohne Fuss (§ 39) jedoch entweder jedes auf einen 25—60 mm hohen abgestumpft conischen Untersatz von feuerfestem Thone (Käse) oder mehrere Tiegel auf eine gemeinschaftliche Thonplatte oder einen Ziegelstein. Dies geschieht auch wohl bei Probirgefässen mit einem Fusse; so legt man z. B. in dem oben erwähnten Freiberger Windofen (S. 68) auf den Rost einen mit Kohle überkleideten Ziegelstein von 6 cm Höhe, 12 cm Breite und

1) Balling, Probirkunde S. 38, Fig. 36, 37.

23 cm Länge, setzt darauf die 9 cm hohen Bleituten, darauf kommen 17 cm hoch Kohlen und darüber bleibt ein etwa 4.5 cm hoher leerer Raum. Man lutirt die Tiegel auf der Unterlage mit etwas Lehm, nachdem sie wohl mit Kreide oder Röthel an der Seite oder am Boden gezeichnet sind. Eiserne Tiegel für Bleiproben werden wohl derart zwischen Cokes gesetzt, dass ihr Rand etwa mit dem Fuchse in einem Niveau ist und man von oben in den Tiegel sehen kann. Man stampft zu diesem Zwecke den Windofen bis zum Fuchse voll Cokes, nachdem man auf den Rost einige glühende Kohlen gebracht hat. Alsdann macht man mitten in den Cokes eine Höhlung, füllt diese mit kalten gröberen Cokesstücken theilweise aus und stellt zwischen diese den Eisentiegel, so dass seine obere Fläche frei bleibt. Die Cokes halten lange aus und verhüten eine Senkung oder Verschiebung des Tiegels in seiner Lage.

Die Tiegel müssen in solcher Entfernung von einander und von den Ofenwänden zu stehen kommen, dass das Brennmaterial gut dazwischen gelangen kann, weil sonst ein Hohlblasen und damit eine Abkühlung der Gefässe eintritt. Durch vorsichtiges Nachstockeln mit einem Eisenhaken befördert man das Niedergehen des Brennmateriales.

2) Anfeuern des Ofens. Dieses geschieht entweder von oben oder von unten, je nachdem die Einwirkung der Hitze langsamer oder rascher auf das Probirgut stattfinden darf. In letzterem Falle vertheilt man glühende Kohlen zwischen die Tiegel, füllt den Schacht völlig mit todten Kohlen an, lässt die Esse wirken und rechnet die eigentliche Schmelzzeit erst von da an, wo die Flamme vollständig durchgeschlagen ist.

Beim Anblasen von oben, z. B. bei Eisenproben (S. 68), füllt man den Ofen mit todten Kohlen, legt glühende auf die Oberfläche und lässt sich bei unbedecktem Ofenschachte und geöffneter Aschenfallthür, aber geschlossener Esse unter Nachgeben von Brennstoff (etwa während 1 Stunde) das Feuer allmählich von oben nach unten verbreiten, macht dann erst den Luftzuführungscanal (S. 68) und das Register allmählich auf und lässt die Esse wirken. Von diesem Zeitpunkte ab gilt ebenfalls die Schmelzdauer. Bei Anwendung von Unterwind (z. B. zu Müsen) giebt man in den 4 Bleituten fassenden Windgebläseofen obenauf glühende Kohlen und lässt den Wind durch eine 20 mm weite Form an, wenn das Prasseln und Zischen des Kochsalzes im Tiegel aufhört; dann folgt ein 15—20 Min. dauerndes Schmelzen. Holzkohlenstücke haben zweckmässig 5—7 cm, Cokesstücke 3—5 cm Dicke. Bei Anwendung der letzteren zündet man sie durch eine Unterlage von glühenden Kohlen an.

3) Regulirung der Temperatur. Diese kann geschehen durch Stellung der Register in der Esse, im Fuchse oder in der Aschenfallthüre durch mehr oder weniger weites Oeffnen des Deckels über der Schachtmündung oder durch Verringerung des Fuchsquerschnittes mittelst eines eingelegten Steines. Man kann auf diese Weise in Oefen mit bis 19 m hohen Schornsteinen bald dunkle Rothgluth, bald die allerstärkste Weissglühhitze hervorbringen.

4) Herausnehmen der Probirgefässe. Nachdem das Brennmaterial so weit niedergegangen, dass man die Tiegel bequem fassen

kann, werden sie mit geeigneten Tiegelzangen (Taf. VII, Fig. 130) entweder durch die Schachtmündung oder durch die zum Roste führende Seitenöffnung systematisch herausgenommen und vorsichtig zur besseren Scheidung des Metallischen von der Schlacke einige Male lose aufgestossen, dann zum Erkalten hingestellt.

Auch lässt man wohl die Proben im Ofen vollständig erkalten, wo sie sich dann aber bei Anwendung von Cokes wegen Anhäufung von Asche oft nur schwierig vom Roste ablösen lassen.

5) Reparaturen am Roste, an den Ofenwänden u. s. w. Zur möglichsten Schonung des Ofens nimmt man das Reinigen der Wände, des Rostes u. s. w. in noch glühendem Zustande vor.

Construction.

27. Windöfen für flammegebendes Brennmaterial. Die Flamme wird entweder mittelst roher Brennmaterialien (namentlich Steinkohlen) oder mittelst Gasfeuerung erzeugt.

A. Oefen für rohes Brennmaterial. Oefen dieser Art sind ähnlich eingerichtet wie die Steinkohlenmuffelöfen (S. 56), haben nur andere Dimensionen oberhalb des Rostes und enthalten statt der Muffel Unterlagsplatten für die aufzustellenden Tiegel. Das Schürloch befindet sich bald vorn (Freiberger Construction), bald hinten (Přibramer Einrichtung), ganz wie bei den entsprechenden Muffelöfen, auf deren nähere Einrichtung hier bei Beschreibung der Windöfen verwiesen wird. Solche Oefen gewähren den Vortheil, dass man sie als Wind- oder Muffelöfen leicht benutzen kann, sie geben dieselbe Hitze, wie Holzkohlenwindöfen, lassen aber eine bessere Regulirung der Hitze zu, man kann jeder Zeit durch Herausnehmen der Probirgefässe den Vorgang der Proben verfolgen und nach Entfernung der fertigen gleich neue Proben einsetzen, wodurch an Brennstoff gespart und schnelleres Arbeiten ermöglicht wird.

Beispiele.

Beim Freiberger Windofen[1]) (Taf. IV, Fig. 47) liegt eine feuerfeste Thonplatte *b* für 14 Bleituten auf 2 thönernen Tragsteinen *a* 30 cm über dem Roste, so dass rings um dieselbe 5 cm frei bleiben. Die Thonplatte *b* nimmt die durch die mit Vorsetzstein versehbare Oeffnung *d* eingetragenen Tuten auf, von deren Deckel bis zum Gewölbe *c* ein Zwischenraum von ebenfalls 5 cm bleiben muss und welche von der von dem Roste aufsteigenden Flamme erhitzt werden.

Der Přibramer Ofen[2]) (Taf. IV, Fig. 48—50) zu Blei-, Lechund Kupferproben hat 3 neben einander liegende Platten *b* für 18 Paar grössere oder 24 Paar kleinere Tuten, welche auf den beiden Tragziegeln *a* ruhen. *c* Oeffnung, durch einen auf *d* ruhenden Vorsetzstein zu verschliessen, zum Eintragen der Tuten. Der aus 8 Stäben bestehende Rost ist gegen die Schürlochsthür *I* etwas geneigt. Das Gewölbe ist zum Unterschiede von dem der Muffelöfen elliptisch. Zu Přibram, wo täglich im Durchschnitt wenigstens 1 Tiegel- und 1 Muffelofen 2—3 Stunden lang geheizt werden, hat man jährlich etwa 400 Ctr. Steinkohlen gegen früher 2800 t à $4^1/_4$ Cbfss. Holzkohlen verbraucht und 658 fl. gespart.

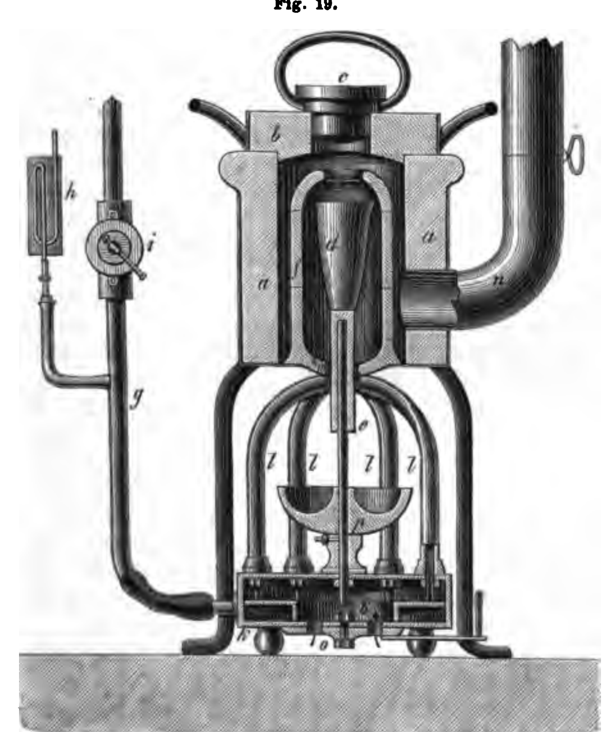
Arbeiten bei Steinkohlenwindöfen.

Man heizt den Ofen mit Holz oder Torf an, schürt Steinkohlen nach, bis die Thonplatten und die Mauerwände nach etwa $1—1^1/_4$ stün-

1) Freib. Jahrb. 1842, S. 31. 2) Rittinger's Erfahrungen 1857, S. 31.

digem Feuern mässig rothglühend geworden sind. Dann setzt man, wenn die zuletzt eingeschürte Steinkohlenlage keine oder nur eine kurze Flamme giebt, welche nicht über die Thonplatten schlägt, die Tuten in passenden Zwischenräumen auf die Unterlagsplatten *b*, verschliesst die Eintrageöffnung, unterlässt das Schüren noch etwa 10 Minuten, während welcher Zeit die Tuten schwach rothglühend werden, und giebt dann durch stärkeres Feuern die erforderliche höhere Temperatur, so dass etwa nach einer Stunde die Schmelzung vollendet ist. Man setzt an die Stelle der herausgenommenen neue Tiegel ein, wo dann die folgenden Schmelzungen weniger lang dauern.

Fig. 19.



Alle übrigen Arbeiten sind denen bei Steinkohlenmuffelöfen (S. 63) ähnlich.

B. **Gaswindöfen.**[1]) Derartige Oefen mit Leuchtgasheizung lassen bei einfacher und bequemer Bedienung ein reinliches und sicheres Arbeiten zu, und man kann während der Operation die Vorgänge im Schmelztiegel genau beobachten.

Vorzüge.

Der Repräsentant dieser Oefen ist der **Gasofen von Perrot** (Fig. 19). *a* äusserer Mantel mit Deckel *b* und Stopfen *c* im Schauloche. *d* Tiegel auf einem verstellbaren Untersatze *e*. *f* innerer Mantel. *g* Rohr mit Manometer *h* und Hahn *i* zur Einführung des Leuchtgases in den ringförmigen Behälter *k*, aus diesem durch die Rohre *l* und die ringförmige Oeffnung *m* in den inneren Raum, wobei die Flamme den Tiegel *d* umspielt, durch die obere Oeffnung des inneren Mantels entweicht, hinter demselben nach unten zieht und durch das Rohr *n* in die Esse gelangt. *o* Oeffnungen zum Zutritte der Verbrennungsluft, welche sich in den

Beispiel.

1) B. u. h. Ztg. 1873, S. 284 (Perrot). Dingl. 206, 360 (Wiessnegg). Dingl. 180, 220. 224. 229; 189, 376. Oest. Jahrb. v. Hauer, 1878, S. 123 (Schlösing). Mitchell, practical Assaying 1868, p. 81 (daselbst S. 73 auch ein Oellampenofen). Griffin's Ofen in Muspratt's Chem. 3, 1184. Gasöfen verschied. Construction sind noch abgebildet in Rohrbeck's illustr. Catalog f. 1880, S. 47. Ein Perrotofen kostet 80 ℳ — Catalogue des instruments de laboratoire construits par V. Wiesner, 64me Gay-Lussac. Paris.

Röhren *l* mit dem Leuchtgase mischt und mittelst Schieber zu reguliren ist. *p* Schale zur Aufnahme etwa aus dem Tiegel ausfliessenden Metalles. Der Ofen, welcher Temperaturen von 1200—1560° C. liefert, ist mehrfach modificirt. In der Wiessnegg'schen Construction umspielt die Flamme bei weniger Gasverbrauch den Tiegel schraubenförmig, wobei sich Luft und Gas inniger mischen und höhere Temperaturen erzeugt werden, welche auch Schlösing's Ofen liefert.

C. Gebläseöfen.

Anwendbarkeit.

28. Allgemeines. Die Gebläseöfen, kleine Schachtöfen mit Windzuführung durch eine oder mehrere Düsen von der Seite oder von unten und in denselben Fällen wie die Windöfen angewandt, liefern in kürzerer Zeit und mit einem geringeren Brennstoffaufwande die höchsten Temperaturen, erfordern aber zum Umtriebe des bei Windöfen zu entbehrenden Gebläses (Balggebläse, Ventilator, am besten Roots-Blower[1]) und zum öfteren Nachgeben des rascher verbrennenden Brennmateriales mehr Arbeit, weshalb man in Probirlaboratorien seltener Gebläse- als Windöfen findet.

In einem Gebläseofen lässt sich durch schnellen Umgang des Gebläses und passende Beschwerung eines vorhandenen Regulators die Temperatur rasch auf das Maximum bringen, während dieselbe in Windöfen in dem Verhältnisse gradatim steigt, als mit der zunehmenden Hitze im Ofen der Zug in der Esse wächst. Man darf indess auch in Gebläseöfen die Hitze nicht zu plötzlich verstärken, weil sonst das Schmelzgefäss eher erweichen kann, als die darin enthaltenen Substanzen von der Wärme hinreichend durchdrungen und geschmolzen sind oder Schmelzung vor der Reduction u. s. w. eintritt.

Die Temperaturen lassen sich durch Anwendung von erhitzter, hinreichend gepresster und passend vertheilter Luft und dichter aschenarmer Brennstoffe (Cokes, Steinkohlencinder) so weit steigern, dass Platin und die feuerfestesten Thontiegel schmelzen.

Beim Verbrennen eines dichteren Brennmateriales wird die anfänglich erzeugte Kohlensäure weniger leicht durch Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas reducirt und dadurch eine höhere Temperatur erhalten, als bei weniger dichten Brennstoffen.

Kleinere Tiegel werden rascher durchgeheizt, so dass man dabei an Schmelzzeit und Brennmaterial spart.

Damit sämmtliche Proben einer gleichmässigen Temperatur ausgesetzt werden und die in dem Ofen überall zu erzeugende Hitze eine möglichst hohe ist, muss jeder Tiegel vor dem Focus einer Düse, also (je nach Kraft und Temperatur der Gebläseluft) in 3—5 cm und mehr Entfernung vom Formauge in solcher Höhe stehen, dass sich der Theil der Schmelztute, in welchem sich der Metallkönig ansammeln soll, ein wenig unter dem Niveau des ausströmenden Windes befindet. Es empfiehlt sich hiernach nicht, ausser vor die Düsen auch mitten in den Ofen Tuten zu setzen, weil hier eine geringere Temperatur herrscht.

---

1) Root's Trittgebläse u. A. zu beziehen von Schenk, Mohr und Elsässer in Mannheim zu 120 ℳ

Während Gebläseöfen meist nur zur Erzeugung der höchsten Temperaturgrade, z. B. für Eisenproben, angewandt werden, so kann man sie aber auch für mindere Temperaturen, z. B. bei Blei- und Kupferproben, benutzen, wenn man weniger Wind zuführt und die Schmelzzeit abkürzt.

29. Feststehende Gebläseöfen (Probiressen). Diese bestehen aus einem unabhängig vom Rauhgemäuer aus sehr feuerfesten Steinen aufgeführten kleinen runden, auf Ziegelbreite vorn offen gelassenen Ofenschacht von 35 – 50 cm Höhe und 25—40 cm Durchmesser je nach der Anzahl und Grösse der aufzunehmenden Tiegel und der hervorzubringenden Temperatur. Soll diese sehr hoch sein, so nimmt man bei geringeren Ofendimensionen nur einen Tiegel, sonst vier und mehr, im Allgemeinen so viele, als Düsen vorhanden sind (S. 71). In 5—7 cm Höhe über dem Boden liegen wagerecht, mit den Wänden egal und symmetrisch vertheilt, mehrere Formen (bei kleineren Oefen genügen 4) von 12 – 25 mm Durchmesser. Der meist von einem an der Zimmerdecke aufgehängten ledernen Doppelblasbalg gelieferte Wind gelangt durch eine hinreichend weite Röhre in einen unter dem Fussboden nahe vor dem Gebläseofen befindlichen und durch eine leicht wegnehmbare Eisenplatte zugängigen Sammelkasten (Regulator), aus welchem mit Hähnen versehene Röhrenstränge den Wind den einzelnen Düsen zuführen. Durch die Hähne lässt sich die Windmenge, sowie die Windpressung durch mehr oder weniger starkes Beschweren des Blasbalgreservoirs mit Gewichten reguliren. In einiger Entfernung von den Schachtwänden umgiebt den Ofen ein gemauerter runder oder viereckiger Funkenmantel und in der einen Seite desselben befindet sich eine zum Ofenschachte führende, mit einer eisernen Thür verschliessbare Oeffnung.

Probiressen.

Beispielsweise hat eine Probiresse einen 30 cm weiten und 36 cm tiefen Schacht mit 4 Düsen, 7 cm über dem Boden und von 2 cm Durchmesser. In 15 cm Entfernung von den Seitenwänden und in 40 cm Entfernung von der Hinterwand erhebt sich bis auf 3.5 m Höhe ein viereckiger Funkenmantel, welcher die darin aufsteigenden Feuergase in einen Schornstein entlässt. Der an der Zimmerdecke befestigte Lederbalg mit Reservoir hat am Kopfe 41 cm, am anderen Ende 1.168 m Breite und 1.480 m Seitenlänge; die im Boden des Balges liegenden beiden Ventilöffnungen sind 15 cm lang und 10 cm breit. Ein kupfernes Rohr von $8^1/_2$ cm Weite führt den Wind in einen unter der Hüttensohle liegenden halbkreisförmigen gusseisernen Regulatorkasten von 43 cm Breite, 32 cm Länge und 16 cm Höhe an der Aussenseite. Der Wind strömt am runden Theile des Kastens ein und gelangt durch vier gegenüberstehende, mit verstellbaren Hähnen versehene Röhren in die vier Düsen.

Beispiel.

30. Transportable Gebläseöfen. Obgleich complicirter eingerichtet und deshalb öftere Reparaturen als Probiressen erfordernd, nehmen derartige Oefen weniger Platz ein und geben bei passender Einrichtung wegen Anwendbarkeit erhitzter oder sehr gleichmässig vertheilter Luft noch höhere Temperaturen, als erstere. Dieselben werden entweder mit festem Brennmateriale oder auf bequemere und reinlichere Weise mit Leuchtgas befeuert.

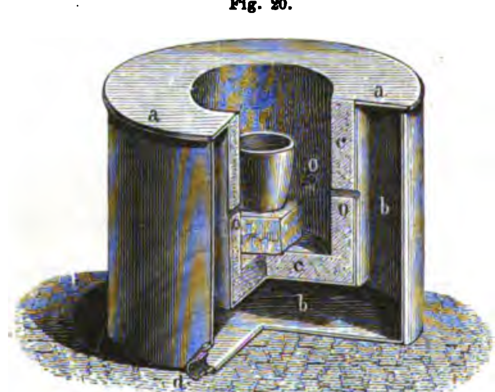
Vortheile dieser Oefen.

A. Oefen mit festem Brennmateriale geheizt. Es gehören hierher hauptsächlich die Ofenconstructionen von Sefström und Raschette mit seitlicher Windzuleitung und von Deville mit Windzuführung von unten.

Sefström's Ofen.

1) Sefström's Gebläseofen[1]) (Taf. IV, Fig. 51, 52). *A* und *B* luftdicht mit einander verbundene Eisenblechcylinder, deren innerer mit feuerfesten Steinen oder einer aus 1 Thle. feuerfestem Thone und 3 bis 4 Thln. gesiebtem Quarzsande bestehenden Masse *D* ausgekleidet ist. In den Raum *F* tritt durch *C* Gebläseluft, erhitzt sich und strömt durch 8 Düsen *a* von starkem Eisenbleche und 12 mm Durchmesser in den Ofen. Den Düsen gegenüber befinden sich zweckmässig im äusseren Mantel mit dicken Glasschiebern versehene Oeffnungen zum Reinigen der ersteren. Die Düsenröhren gehen durch die feuerfeste Masse hindurch und lassen sich so leichter reinigen, als wenn entsprechende Oeffnungen in letzterer ausgespart wären. Mittelst eines Manometers *E* lässt sich die Windpressung messen und der Effect des Ofens durch Aufsetzen eines bis 50 cm hohen Eisencylinders auf seinen Kranz und durch Anwendung besonders erhitzter Gebläseluft noch erhöhen. Je nach der Grösse und Anzahl der auf einer Unterlage *c* einzusetzenden Tiegel *b* hat der Ofen verschiedene Dimensionen, und man befeuert ihn mit Holzkohlen, Cokes oder Anthracit, letzterer in etwa 15 mm starken Stücken. — Ein Sefström'scher Ofen für einen Tiegel hat nebenstehende Einrichtung (Fig. 20): *a* Deckel auf dem aus concentrischen Cylindern gebildeten Raume *b*. *c* Chamottefutter. *o* Düsen in demselben. *d* Rohr zur Zuführung der Gebläseluft. Lang's Ofen[2]) für grössere Schmelzmassen hat eine ringförmige Windzuführung statt durch Düsen und Fletcher's Ofen einen Vorwärmtiegel.[3])

Fig. 20.



Schmiedeeisen, Mangan und Nickel lassen sich in einem solchen Ofen schmelzen.

Auf sehr einfache Weise kann man einen ähnlichen Apparat herstellen, wenn man einen mit mehreren Düsenlöchern versehenen Thontiegel in einen etwas grösseren setzt, die Fuge zwischen beiden sorgfältig verstreicht und in den Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln Wind einbläst.

Beispiele.

Ein kleiner Ofen in der Bergwerksschule zu Fahlun[4]) für 6 kleine Eisentuten (Taf. VI, Fig. 86) hat 18 cm äusseren Durchmesser bei 15 cm ganzer Höhe und einem 7 cm hohen Aufsatzringe; Weite und Höhe

---

1) Poggend. Ann. Bd. 15, S. 612 (die in Fig. 51 auf Taf. IV eingeklammerten Zahlen entsprechen den Dimensionen für einen kleineren Ofen). 2) Kärnthn. Ztschr. 1879, Nr. 8, S. 287. 3) Ztschr. Stahl u. Eisen 1881, Nr. 1, S. 56. 4) Tunner's Jahrb. 1858, S. 252.

im Lichten $10^1/_2$ cm, Dicke der feuerfesten Masse 25 mm; Abstand zwischen den beiden Cylindern an den Seiten 12 mm und am Boden 25 mm. Während man früher in 4 grösseren Tiegeln und in grösseren Oefen bei Eisensteinproben nahe 1 Stunde blasen musste und 3 Cbfss. (0.0945 cbm) Holzkohlen verbrauchte, so erfordert ein kleiner Ofen mit 6 Tiegeln in $^1/_2$ Stunde nur $^1/_2$ Cbfss. (0.0157 cbm) Kohlen von $^1/_2$ Cbzoll Grösse. — Zum Prüfen der Thone auf ihre Feuerbeständigkeit wendet Otto einen Ofen von folgenden Dimensionen an: Weite 30 cm und Höhe 44 cm bei 8 Düsen, 8.6 cm über dem Boden und von 1 cm Weite; einstündiges Feuern mit Cokes bei $^1/_4$—$^1/_2$ Zoll (6—12 mm) Pressung. — Grosser Ofen in der Berliner Bergakademie innen 24 cm weit und 37 cm hoch im Lichten, mit 9 Formen von 16 mm Weite, deren Centrum 14.5 cm, über dem Boden. Weite des Windzuführungsrohres 33 mm.

Raschette's Ofen.

2) Ofenconstruction von Raschette. Sollen viele Proben auf einmal im Sefström'schen Ofen behandelt werden, so muss derselbe eine grössere Weite erhalten. Ueberschreitet diese eine gewisse Grenze, so ist die Temperatur im Querschnitte des Ofens keine gleichmässige, namentlich in der Mitte geringer (S. 74). Für solche Fälle empfiehlt Aubel[1]), einen Probirofen nach Raschette'schem Systeme (Taf. IV, Fig. 55) herzustellen, bei welchem in einem langen schmalen Raume *a* die Formen *b* wechselständig liegen und vor jeder ein Schmelztiegel zu stehen kommt.

Deville's Ofen.

3) Deville's Gebläseofen[2]) (Taf. IV, Fig. 53, 54). *a* Cylinder von Eisenblech, mit Ringen *b* und *c* verstärkt und innen mit feuerfestem Thone ausgekleidet. *d* auf Füssen ruhender gusseiserner Kessel mit Deckplatte *e*, in welcher 16 Oeffnungen *g* zum Ausströmen des bei *f* in *d* eingelassenen Windes. Der in der Mitte mit einem Tiegel versehene, dann mit einer 5—7 cm hohen Lage glühender Holzkohlen und hierauf mit nussgrossen Cokes gespeiste Ofen giebt wegen der gleichmässigen Vertheilung des Windes durch seine ganze Ofenbreite hindurch in geringer Höhe über dem Boden eine höchst intensive Hitze (Deville's Blauglühhitze), in welcher thönerne Tiegel wie Glas schmelzen und deshalb, z. B. zum Schmelzen von Platin, Tiegel von Kalk, Kohle oder Thonerde gewählt werden müssen. Die Asche des Brennmateriales lässt sich leichter entfernen, als aus Sefström'schen Oefen.

Diese Einrichtung ist indess nicht neu, sondern schon in früherer Zeit[3]) auf den Harzer Eisenhütten für Eisenproben benutzt. Man legte in einen gusseisernen Topf etwa 10 cm über dessen Boden eine durchlöcherte Gusseisenscheibe, überkleidete die Topfwände mit feuerfestem Thone und leitete Gebläseluft unter die Gusseisenplatte.

Einen ähnlichen Ofen hat Aikin[4]) construirt und Welch[5]) eine zweckmässige Abänderung derart gemacht, dass sich der Schacht vom Windsammler leicht trennen lässt. — Piat's auf Rädern transportabler

1) C. Aubel, das Raschette'sche System u. s. w. 1863, S. 28. 2) B. u. h. Ztg. 1853, S. 537. Dingl. Bd. 127, S. 114. Polyt. Centr. 1857, S. 474, 605. Kerl, Thonwaarenindustrie 1879, S. 65. 3) Eisenhütten-Magazin von Tölle und Gärtner, 1791, S. 29, 177. Bodemann's Probirk. 2. Aufl. 1857, S. 51. 4) Berthier-Kersten's Probirk., I, 125. 5) Dingl. 229, 159.

Schmelzofen [1]) mit feststehendem Tiegel lässt sich kippen und ist sowohl für Zug-, als auch für Gebläseluft eingerichtet.

Construction.

B. Oefen mit Gasfeuerung. [2]) Diese Oefen sind meist derart eingerichtet, dass in einem Brennerrohre Leuchtgas und Gebläseluft sich vereinigen und angezündet eine Flamme geben, welche durch eine seitliche Oeffnung in einen niedrigen Schachtofen eingeführt wird, in dem der Schmelztiegel sich befindet. Ein solcher Brenner (Fig. 21) hat nachstehende Einrichtung: *a* Rohr aus zwei in einander gesteckten Hülsen, wovon die innere mit dem Gebläseluft zuführenden Rohre *b*, die andere äussere mit der Gasleitungsröhre *c* verbunden ist. In Munscheid's Ofen [3]) treten mittelst eines Ventilators angesogene Luft und Gas gut gemischt in den Ofen. Fletcher's Gasinjectorofen besteht aus einem Schachte aus Chamotte und verstellbarer Gasinjector-Gebläselampe.

Fig. 21.

Manipulationen bei Gebläseöfen.

31. Arbeiten bei Gebläseöfen. Diese sind hauptsächlich folgende:

1) Einsetzen der Tiegel. Man stellt in der S. 74 angegebenen Weise vor jede Düse einen Tiegel, der entweder mit einem Fusse versehen ist oder nicht. In letzterem Falle giebt man jedem Tiegel einen Thonuntersatz (Käse) oder bringt eine für mehrere Tiegel gemeinschaftliche Thonplatte auf die Ofensohle und bestreut dieselbe zuvor mit etwas Knochenasche, Sand oder Kohlenstaub zur Verhütung eines Anklebens der Tiegel. Diese dürfen niemals unmittelbar vom Luftstrome getroffen werden, auch müssen die Tiegel in solcher Entfernung von einander stehen, dass das Brennmaterial dazwischen niedersinken kann. Bei einer feststehenden Probiresse werden nach dem Einstellen der Tiegel die offene Vorderseite mit feuerfesten Steinen verschlossen und die Ritzen mit Lehm verschmiert.

2) Befeuern des Ofens mit festem Brennmateriale. Man bringt auf die Sohle eine Lage glühender Kohlen, darauf todte Kohlen oder Cokes, bläst langsam an und giebt erst stärkere Hitze, wenn die Flamme völlig durchgeschlagen ist. Mit sinkendem Brennmaterialniveau wird neues aufgegeben. Damit dasselbe gleichmässig niedergeht, muss man möglichst gleich grosses, nöthigenfalls durch ein Sieb geschlagenes oder mit einer rostartigen Schaufel gefasstes, nicht zu grobes Brennmaterial (Kohlen in Ei- bis Nuss-, Cokes in Nussgrösse und kleiner) anwenden.

Zur Erhaltung der richtigen Korngrösse bei Fichtenkohlen schlägt man dieselben (z. B. für den Sefström'schen Ofen) durch ein Sieb mit 30 mm weiten Maschen auf ein solches mit 15 mm weiten. Was auf letzterem liegen bleibt, hat die passende Grösse und ist von zu kleinen Stücken befreit. In grösseren Oefen braucht man bei einem einstündigen Blasen etwa $2^3/_4$ Cbfss. (0.085 cbm) Holzkohlen.

---

1) B. u. h. Ztg. 1879, S. 83. D. R. P. Nr. 152 v. 21. Juli 1877 und Nr. 11316 v. 21. April 1880.
2) Verschiedene Constructionen in Rohrbeck's illustr. Catalog 1880, S. 46, und Muencke's Preisverzeichniss 1879, S. 100 (Fletcher, Perrot). 3) B. u. h. Ztg. 1878, S. 361, Taf. VI, Fig. 30—32.

3) Ausheben der Tiegel. Nach beendigter Schmelzzeit, wenn das Brennmaterial niedergegangen ist, werden die Tiegel mittelst einer Tiegelzange (Taf. VII, Fig. 130) entweder durch die Schachtmündung ausgehoben oder man bricht bei feststehenden Oefen die Vorderseite auf und trägt durch diese die Tiegel aus.

4) Reparaturen am Ofen, namentlich in der Formgegend und am Boden, wo sich schlackige Ansätze leicht bilden.

D. Sublimir- und Destillirvorrichtungen.

32. Allgemeines. Da es bei den Destillations- und Sublimationsprocessen nur auf die Erzeugung einer gewissen, mehr oder weniger hohen Temperatur ankommt, so kann man sich der Muffel-, Wind- oder Gebläseöfen zur Aufnahme der betreffenden Gefässe (Retorten, Röhren) bedienen.

Construction.

Bei Windöfen legt man die Röhren von Eisen, Thon, Porzellan u. s. w. in einen sonst durch Thüren *x* (Taf. IV, Fig. 46) verschlossenen Ausschnitt des Ofens über das Feuer; bei Retorten stellt man diese entweder auf besondere Träger *n* oder legt auf den Rost mehrere Untersätze (Käse), stellt darauf die Retorte und lässt deren Hals durch eine entsprechend grosse, sonst durch eine Thür verschlossene Oeffnung hervorragen. Ein Přibramer Windofen (S. 70) hat 20 Oeffnungen zur Aufnahme von Röhren u. s. w.

Windöfen.

Ganz ähnlich wie Windöfen kann man Muffelöfen zur Aufnahme einer Retorte oder einer Röhre umgestalten, nachdem die Muffel herausgenommen und in der Vorderwand eine Oeffnung für den Retortenhals angebracht ist.

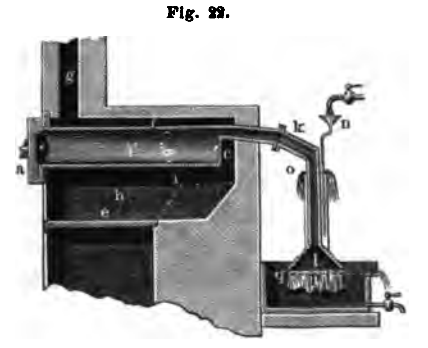
Bei Gebläseöfen, z. B. mehrdüsigen Probiressen, stellt man die Retorten (z. B. bei Zinkproben) in passender Höhe auf Untersätze, lässt den Hals durch die offene Vorderseite herausragen und ummauert denselben. Menge und Pressung des Windes dürfen zuweilen nicht so gross sein, wie bei Tiegelschmelzungen.

Gebläseöfen.

Wo viele Proben bei Anwendung grösserer Mengen von Probirgut angestellt werden müssen, bedient man sich auf Hüttenwerken besonderer Gefässöfen, kleiner Flammöfen, in denen das Probirgut in Röhren oder Retorten erhitzt wird.

Gefässöfen.

Fig. 22.



a) Destilliröfen. Quecksilberprobirofen[1]) (Taf. VII, Fig. 143—145). *a* Herdraum. *b* Rost. *c* Aschenfall. *d* Gemäuer. *e* Luftzuführungscanal. *f* eisernes bewegliches Gewölbe. *g* Oeffnungen zur Aufnahme der Röhren. *h* Fuchs. *i* Esse. *k* Röhren zur Aufnahme des Probirgutes. *l* Herdgewölbe. *m* Kette, an welcher das bewegliche Gewölbe *f* aufgezogen wird. —

1) Ann. d. min. 1856, livr. 1, p. 31.

Bei einer anderen Construction eines solchen Destillirofens (Fig. 22) wird die Substanz in einer Röhre *a*, die im Feuerungsraume *h i c f* über dem Roste *e* liegt, für sich oder mit Zuschlägen erhitzt, wo dann die entwickelten Dämpfe behufs der Condensation die von Wasser aus *n* umströmte Röhre *k* mit Trichteransatz *l* und Tuchlappen *q* daran passiren. Bei *o* fliesst das Kühlwasser erwärmt ab. *g* Schornstein. — Sonstige Destillirvorrichtungen werden durch beistehende Figuren erläutert: Fig. 23. *a* Retorte mit Tubulus *b*. *c* Vorlage mit Löschpapier oder Tuch umhüllt, welches durch auftröpfelndes Wasser feucht erhalten wird. — Fig. 24. *h* Retorte, aus welcher die Dämpfe durch *i* in das

Fig. 23.

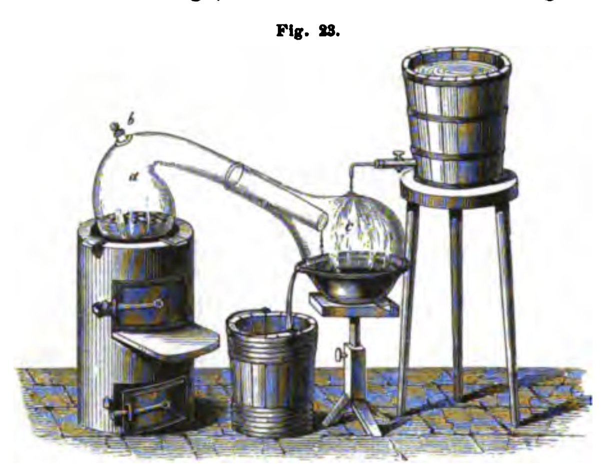
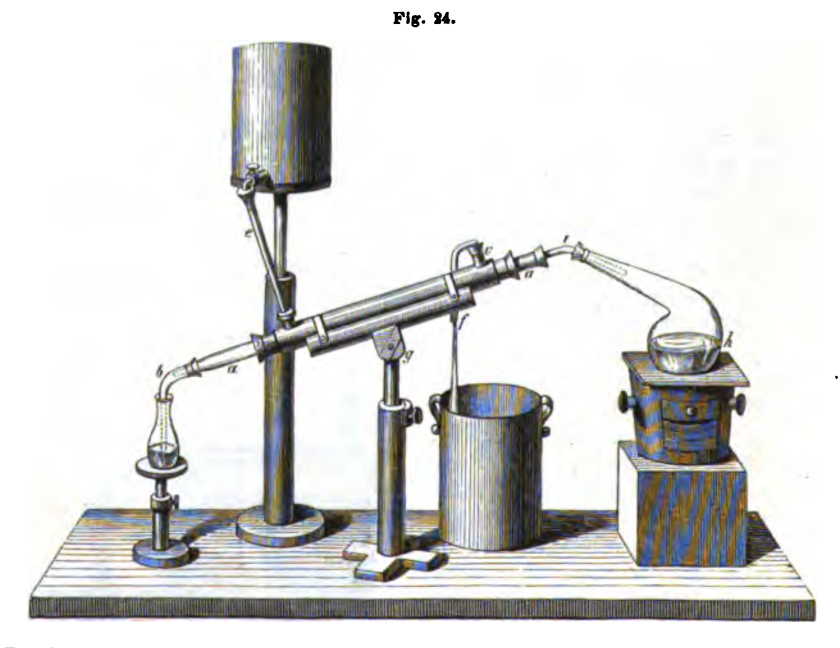


Fig. 24.



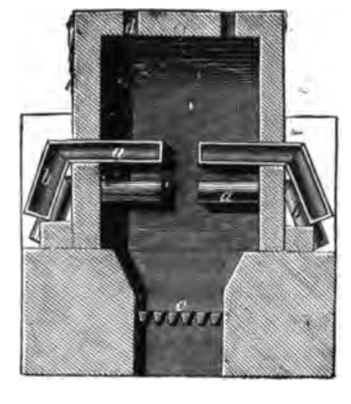
Liebig'sche Kühlrohr *a* gelangen. Dasselbe ist bei gelassenem Zwischenraume mit einem auf dem Stative *g* ruhenden Blechcylinder umgeben, in welchen durch *e* kaltes Wasser tritt und erwärmt durch *c f*

abfliesst, während die durch Condensation der Dämpfe entstandene Flüssigkeit durch *b* ausfliesst.

Sublimiröfen.

b) Sublimiröfen (Fig. 25). *a* Thonröhren zur Aufnahme der Probesubstanz (Schwefel-, Arsenmetalle u. s. w.). *b* Vorlage. *c* Rost. *d* Züge. — Auch können Gasöfen für organische Analysen (Fig. 26) zum Erhitzen von einseitig geschlossenen Röhren dienen, indem man dieselben, statt wie in der Figur mit einem Glascylinder, mit einer Vorlage verbindet. Fig. 27 stellt einen mit Holzkohlen geheizten organischen Verbrennungsofen dar.

Fig. 25.



Bedarf es keiner hohen Temperatur, so geschieht das Erhitzen wohl in gläsernen Retorten über Kohlenfeuer, Leuchtgas oder Spiritus (Silber- und Goldamalgam), desgleichen in Glasröhren (Schwefelprobe).

Fig. 26.

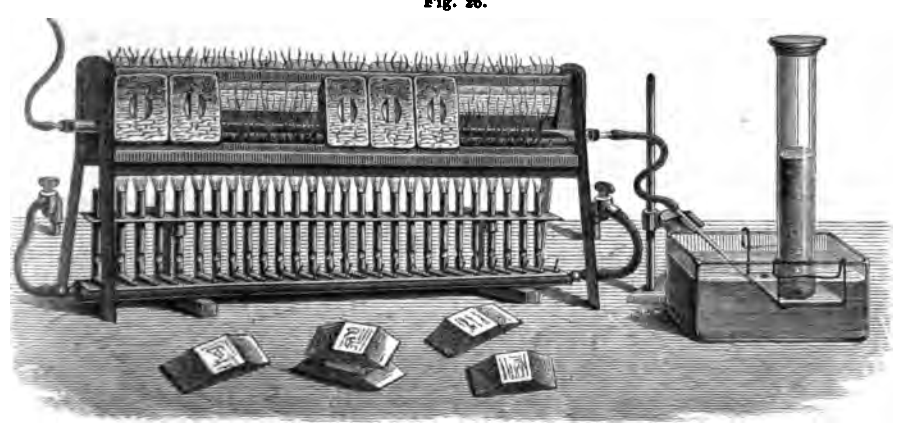


Fig. 27.



2. Capitel.

Vorrichtungen zur Erzeugung niedriger Temperaturen (Digerir-, Abdampf- und Trockenvorrichtungen).[1])

Vorrichtungen.

33. Allgemeines. Zur Hervorbringung niedriger, die Kochhitze des Wassers nicht viel übersteigender Temperaturen kann man anwenden:

Sandbad.

1) Sandbäder, und zwar a) mit festem Brennmateriale geheizte, abgeschlossene Räume, welche am Boden in einer kastenförmigen Vertiefung eine oder mehrere über einer Glüh- oder Flammenfeuerung liegende, mit Sand bedeckte Eisenplatten haben, an der Seite und nach oben durch Sandsteinplatten oder mit Gyps überzogene gemauerte Wände geschlossen und an der Vorderseite mit Aufschieb- oder Flügelfenstern versehen sind. Zum Abzug der Gase und Dämpfe befindet sich oben an der Hinterwand ein nicht zu enger, in einen russischen Schornstein u. s. w. mündender, durch eine Gasflamme erwärmter Abzugscanal, während die Feuergase aus dem Feuerungsraume in einen besonderen Schornstein gehen.

Ein mit einem Muffelblatte oder einem Eisenbleche, darauf Sand, bedecktes Kohlenbecken lässt sich zu gleichem Zwecke verwenden, wenn es unter einer gut ziehenden Esse steht.

Sehr compendiöse empfehlenswerthe Apparate, bestehend in einer Combination von Sandbad, Destillirapparat, Wasserbädern, Wasserdampf-Trockenschrank und Heisslufttrockenkasten, liefert Mürrle in Pforzheim (Berliner Bergakademie).

Je nach der erforderlichen Temperatur stellt man das Gefäss beim Auflösen (S. 36), Abdampfen (S. 41) oder Trocknen (S. 43) mehr oder weniger weit von der Wärmequelle entfernt aufs Sandbad.

b) Sandbäder mit Gasheizung: ein auf 4 Füssen ruhender Gusseisenkasten mit dicken Wänden hat unterwärts ein höher und tiefer zu stellendes, spiralförmig gewundenes Kupferrohr mit Löchern, aus denen das Gas ausströmt (Berliner Bergakademie). — Kleinere Sandbäder bestehen aus 75—300 mm weiten, aus Eisenblech getriebenen, mit Sand versehenen Schalen, unter welche ein Brenner oder Gaskocher gestellt wird. Die Aufstellung der Apparate geschieht in einem geschlossenen Raume, wie bei *a* angegeben, zweckmässig auf einer Sohle von Sandstein, Schiefer oder Fliessen.

Freies Feuer.

2) Freies Feuer, wobei man die gutgekühlten Gläser u. s. w. direct (auf einem mit oder ohne Drahtnetz versehenen Ringe des Stativs oder einem Dreifusse aufstehend oder am Halse gefasst und sonst frei schwebend) über glühenden Kohlen, Leuchtgas oder der Spiritusflamme erhitzt. Es empfiehlt sich, als Unterlage für das Gefäss ein

---

1) Siehe die illustrirten Cataloge von Rohrbeck, Quilitz und Muencke in Berlin. — Arendt, Technik der Experimentalchemie. Leipzig 1880.

Eisendrahtnetz anzuwenden, auf welches Asbest gelegt worden oder welches über einer dünnen Eisenblechplatte an den vier Ecken derselben auf Stiften aufgenietet ist.

Die Vorrichtung muss unter einem gut ziehenden Schornsteine oder in einem ganz abgeschlossenen Raume von der Einrichtung wie ein Sandbad stehen, nur dass den Boden desselben keine Feuerung, sondern eine Schiefer- oder Sandsteinplatte bildet oder derselbe aus Fliessen besteht.

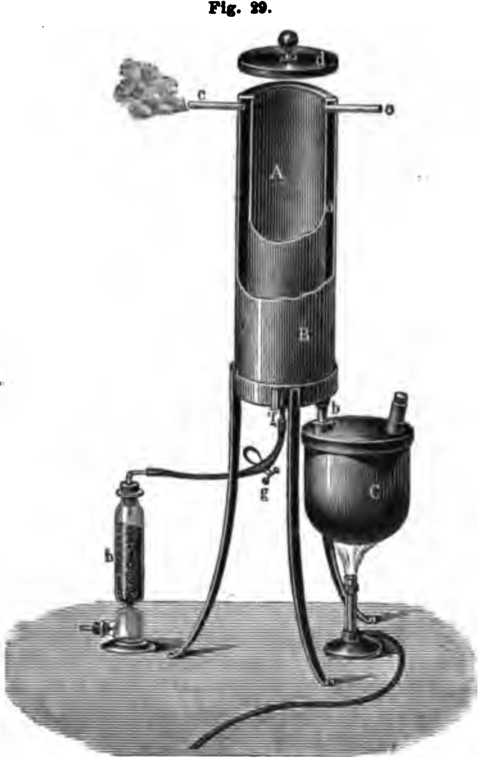
Wasserbad.

3) Wasserbäder[1]), wenn das Abdampfen, Trocknen u. s. w. bei einer die Temperatur des siedenden Wassers nicht übersteigenden Wärme geschehen muss.

Wasserbäder zum Abdampfen bestehen zweckmässig aus einem 10—24 cm weiten halbkugelförmigen Gefässe von Kupferblech, emaillirtem Gusseisen, verzinntem Eisenbleche oder Porzellan (Taf. IV, Fig. 37), in welchem Wasser durch eine Feuerung, Gas-, Weingeist- oder Oellampe, einen Petroleumofen oder die Hitze des Sandbades im Kochen erhalten wird. Aufgelegte Ringe aus Kupfer, Porzellan oder Gusseisen mit entsprechenden Ausschnitten dienen zur Aufnahme der Gefässe (Porzellantiegel, Schalen) von verschiedener Grösse. — Wasserbäder mit constantem Niveau sind u. A. von Fresenius[2]), Bunsen, Baumann und Kekulé construirt; auch hat man solche für Dampfleitung mit doppeltem Boden und einem Dampfüberdruck bis 5 Atm.

Fig. 28.

Fig. 29.



Wasserbäder zum Trocknen (Taf. IV, Fig. 56) bestehen aus zwei mit einander verbundenen Kästen *a* und *b* von Weiss- oder Kupferblech, welche einen bis reichlich zur Hälfte mit Wasser zu füllenden Zwischenraum *c* lassen. Die auf einem Uhrglase, einem Trichter u. s. w. enthaltene zu trocknende Substanz wird in den mit einer Thür *d* verschliessbaren inneren Raum *e*, welcher ein auf 4 Füssen ruhendes Drahtgestell zur Aufnahme der Gefässe enthalten kann, gethan und das Wasser zum Sieden ge-

1) Süss, Schutzvorrichtung für Wasserbäder und Trockenapparate in Fresen. Ztschr. 19, 312; 1870, S. 336; 1871, S. 160. 2) Fresen. Ztschr. 1871, S. 88.

bracht. Die Thür *d* enthält zwei Oeffnungen behufs der Luftcirculation. Die eine Oeffnung *f* im Deckel dient zum Einfüllen des Wassers und wird verschlossen gehalten, die andere *g* nimmt eine gebogene Glasröhre zur Entfernung des verdampfenden und sich theilweise condensirenden Wassers auf.

Das Erhitzen des Gefässes geschieht auf dem Sandbade, auch wohl über der Gas-, Spiritus-, Petroleum- oder Oellampe.

Zum Trocknen grösserer Mengen von Substanzen wendet man zweckmässig Dampftrockenapparate an, welche u. A. von Scheibler[1]), Muencke[2]), Rohrbeck[3]) und Seelig[4]) construirt sind. Scheibler's Apparat mit Luftverdünnung hat folgende Einrichtung (Fig. 28, 29). *A* und *B* in einander gefügte und mit einander verlöthete Kupfercylinder, in deren Hohlraum *a* Wasserdampf aus dem Kessel *C* tritt und bei *c* entweichen kann, während das daraus condensirte Wasser wieder in den Dampfkessel durch *b* zurückfliesst. *D* Gestell aus Messingdraht mit siebartig durchlöcherten verstellbaren Tellern zum Tragen der Gefässe mit den Proben. Nach dem Einsetzen des Gestelles in *A* wird der abgeschliffene, mit Fett eingeriebene Deckel *d* aufgesetzt, Dampf in *a* eingelassen und die Röhre *e* mit einer Wasserluftpumpe[5]) (S. 42) in Verbindung gesetzt. Durch die Röhre *f* kann nach Oeffnung des Quetschhahnes *g* in dem Chlorcalciumapparat *h* getrocknete Luft in den Cylinder *A* eingelassen werden, wodurch der anwesende Wasserdampf ausgeblasen wird. Man kann auch den Quetschhahn dauernd offen lassen, wenn das Trocknen in einem Luftstrome erfolgen soll.

Luftbad.

4) Luftbäder.[6]) Sind höhere Temperaturen als 100° zum Trocknen erforderlich (z. B. für Braunstein 120°), so wendet man wohl ein Luftbad in Gestalt eines oblongen Kupferblechkastens oder Cylinders *a* (Taf. IV, Fig. 58) an, welcher auf einem Drahtdreiecke oder einer durchlochten Platte die zu trocknende Substanz in einem Uhrglase, Porzellantiegel u. s. w. aufnimmt. Der mit 3 Beinen versehene Cylinder *a* wird mit einem, ein Thermometer *b* haltenden Deckel *c* geschlossen und durch eine untergestellte Spirituslampe u. s. w. bis zur betreffenden Temperatur erhitzt.

Zur Hervorbringung niedriger und leicht regulirbarer Temperaturen (z. B. zur Phosphorsäurebestimmung aus Molybdat) dient ein quadratischer Blechkasten von 11 cm Weite und 15 cm Höhe auf Füssen, in welchen in 3 Niveaus durch Einschnitte an einer Seite Drahtnetze in 4 cm Entfernung von einander eingeschoben werden, durch eine untergestellte Flamme zu erhitzen. Auf dem obersten Netze befindet sich die zu erhitzende Substanz und je nachdem man nur ein oder die beiden anderen Bleche einschiebt, wechselt die Temperatur. — Habermann's Luftbad[7]) mit 2 Schiessröhren lässt mit 2 einstrahligen Bunsen'schen Brennern in kurzer Zeit eine constante Temperatur von 300° C. erreichen.

Bunsen's Luftbad mit Temperaturregulator hat nachstehende Einrichtung (Fig. 30): *q* in das Luftbad eingesenkte und bis

1) Dingl. 223, 312. Apparat z. beziehen v. Prof. Scheibler in Berlin zu 150 ℳ 2) Dingl. 236, 223: Chemiker-Ztg. 1880, Nr. 17. — Apparat kostet bei Muencke 75 ℳ 3) Dingl. 238, 402. 4) Ebend. 5) Ebend. 221, 136. 6) Stein's Luftbad zum Trocknen im und ohne Gasstrom in Fresen. Ztschr. 2, 196. 7) Ann. d. Chem. 1874, Bd. 172, p. 9 (kostet 41 ℳ).

an den Strich bei *q* mit Quecksilber gefüllte Röhre, an deren Boden ein Luftgefäss mit Oeffnung nach unten und durch das Quecksilber abgeschlossen. *s* eine weite, in das Quecksilber von oben eintauchende Glasröhre, mit welcher oben fest verbunden die engere Röhre *r*. Diese steht nach oben mit dem Gaszuführungsrohre in Verbindung und hat unten einen langen schmalen Spalt, oben eine feine Seitenöffnung und ist mittelst einer Mutter auf und nieder zu bewegen. Beim Functioniren tritt das Gas in *r*, durch den schmalen Spalt bei *q* in die weite Röhre *s* und aus dieser durch *a* in den Brenner *e*. Bei steigender Temperatur im Kasten dehnt sich die Luft unten im Rohre *q* aus, das Quecksilber steigt und verschliesst den Spalt in *r* theilweise, in Folge dessen weniger Gas zuströmt. Bei sinkender Temperatur tritt das Umgekehrte ein. Dadurch, dass man das Zuflussrohr *r* mittelst der Mutter über das Quecksilberniveau hoch oder niedrig stellt, kann man eine höhere oder niedrigere constante Temperatur erhalten. — Auch Coulier's Luftbad[1]) mit 3 Einlagen hat eine Vorrichtung zur Regulirung der Wärme.

Fig. 30.



5) Fresenius'sche Trockenscheibe[2]) (Taf. IV, Fig. 60). *a* Scheibe von Gusseisen. *b* Handhabe. *c* Messingschälchen mit numerirtem Stiele in Vertiefungen an der Peripherie der Scheibe. *d* höhere Schale mit Kupferfeile und in dieselbe eintauchendem Thermometer *e*.

Trockenscheibe.

---

3. Capitel.

Einrichtung von Probirlaboratorien.

34. Probirlaboratorien.[3]) Ein für trockene Proben eingerichtetes Laboratorium muss enthalten:

Zweckmässige Einrichtung.

1) einen Raum zum Zurichten des Probirgutes, am besten in zwei Abtheilungen, die eine mit den Vorrichtungen zum Trocknen der Proben (Trockenofen, Trockenschrank, Wasserbad u. s. w.) nebst Trockenprobenwage, die andere mit solchen zum Zerkleinern (Mörser, Reibschalen), Sieben, Mischen u. s. w. des Probirgutes;

---

1) Kostet 16.50 ℳ 2) Fresen. quant. Analyse 1875, S. 64. (Kostet 27 ℳ) 3) Rivot, notes sur les laboratoires de l'école impér. des mines de Paris, Dupont. Münzwerkstätten, Probirlaboratorien und Münzwesen in den Ver. Staaten in: Engin. and Min. Journ., New York 1870, Vol. 9, Nr. 20. Horowitzer Laboratorium in B. u. h. Ztg. 1871, S. 158. Bergwerks- und Hüttenlaboratorien von Massachusetts techn. Inst. in: Eng. and Min. Journ. 1874, Vol. 17, Nr. 12.

2) Wagenzimmer, und zwar eins für die Korn- und Münzwagen und ein anderes für die Vorwagen und grössere Handwagen. Die Wagen sind auf die § 47 angegebene Weise unabhängig vom Fussboden und mit seitlichem Lichte aufgestellt. Unter dem Wagentische befinden sich Schiebladen oder Schränkchen zur Aufnahme der beim Wägen, Beschicken u. s. w. erforderlichen Geräthschaften und zwischen den Fenstern Schränke und Repositorien für Zuschläge, Flüsse, Hüttenproducte u. s. w. Das Vorwagenzimmer enthält noch einen Tisch zum Zurechtmachen der Proben, einen Schrank zur Aufbewahrung der Proben bis zu ihrer Erledigung, sowie zur Seite des Ofens ein Repositorium zur Aufbewahrung der Kapellen;

3) die Probirküche (Probirgaden), je nach Bedürfniss an einer oder an zwei Wänden mit neben einander befindlichen Muffel-, Wind- und Gebläseöfen, möglichst mit separaten Essen in der Wand; vor den Fenstern bis zu den Fensterbänken Schränke zur Aufbewahrung der Probirgefässe, zwischen den Fenstern Schränke oder Repositorien zur Aufnahme des Arbeitsgezähes, von Probematerial und Reagentien; einige Tische zur Aufnahme der Probenbleche, insofern dazu die Deckel der Schränke unter den Fenstern nicht dienen sollen. Vor einem Fenster befindet sich ein transportabler Ambos und eine Gusseisenplatte zum Aufschlagen der Probirgefässe, sowie vor einem anderen ein grösserer Mörser, ein Schraubstock u. a.; in einer Ecke des Raumes fliessendes Wasser;

4) Raum für den Vorrath an Brennmaterial und sonstigen grösseren Artikeln.

Sollen Proben auf nassem Wege angestellt werden, so bedarf es entweder eines besonderen Laboratoriums[1]) oder man legt an die eine Wand der Probirküche noch ein Sandbad (auch wohl ins Probentrockenzimmer) und eine Vorrichtung zur Wasserdestillation und bringt auf den Schränken vor den Fenstern Stative zum Filtriren u. s. w., überhaupt für Arbeiten auf nassem Wege an.

Einen Gay-Lussac'schen Apparat stellt man zweckmässig in einem besonderen Zimmerchen auf.

Beispiele.

Nachstehende Beispiele ergeben die Einrichtung einiger Probirlaboratorien:

Příbramer Laborator.

1) Probirlaboratorium der Příbramer Schmelzhütte.[2]) Taf. V, Fig. 61 Grundriss. Fig. 62 Durchschnitt. Fig. 63 Vorderansicht. (Fig. 62—63 doppelte Grösse von Fig. 61.)

Zimmer I. Chemisches Laboratorium. *a* Esse, davor ein meissnerischer Heizofen mit Ventilation und Sandbad *b*. *c* Arbeitstisch. *d* Gay-Lussac'scher Silberprobenapparat. *e* Tisch zur Aufnahme von Glasgeräthschaften.

Zimmer II. Schliegwagenzimmer. *f* Tische zur Aufnahme der Schliegwagen, eichene Platten, mit Bankeisen und Eisenspreizen an

1) Kolbe, zweckmässige Einrichtungen in Laboratorien. Leipzig, Barth. 1871 (Journ. f. prakt. Chemie. 1871, Nr. 1). Fresenius, Geschichte des Wiesbadener Laboratoriums. Wiesbaden, Kreidel. 1873. Die chemischen Laboratorien der techn. Hochschule in Aachen. Aachen, Mayer. 1879. Bayer und Geul, Das neue Münchener Laboratorium. München, Ackermann. 1880. Stork, des laboratoires de chimie en Allemagne (Bonn, Berlin). Lyon, Stork. 1876.
2) Rittinger's Erfahrungen u. s. w. 1857, S. 29.

die Zimmerwände befestigt. *g* Wagentisch, über welchem eine grössere Wage für die Belastung von 2.5 kg auf jeder Wagschale. *h* Reagentienkasten. *i* Tisch zum Zurechtmachen der Proben. *k* Fenster, durch welches die Proben zu den Probiröfen hinausgereicht werden.

Zimmer III. Kornwagenzimmer. *f* Kornwagentische. *l* Tisch, auf welchem eine Hüttenproductensammlung. *m* Kasten für Glasgeräthschaften. *n* Schreibtisch. *o* Thür zum Hausgang.

In allen drei Zimmern zwischen den Fensterspalten befindliche Kästen mit Fächern und Thüren enthalten Proben, sowie chemische und Probir-Geräthschaften.

Zimmer IV. Eigentlicher Probirgaden. *A* durch eine Glasthür *T* vom Hausgange abgesperrter Arbeitsraum, darin: *p* Kasten mit Fächern, welcher als Wagentisch einer grösseren Trockenprobenwage dient; *q* und *r* Tische zur Aufnahme der Probenbleche und Eingüsse, letzterer mit einer 75 mm dicken Gusseisenplatte von 30 cm im Quadrate zum Ausschlagen der Probenkönige. In demselben Raume befindet sich ein kleiner transportabler Ambos.

Raum *B* enthält: 2 Windöfen *w* für Holzkohlenfeuerung (Taf. IV, Fig. 41, 42), den Tisch *s* mit gusseiserner Reibplatte und dem Probenmörser *t*.

Heizraum *C* mit Steinkohlenkasten *v* mit 5—6tägigem Vorrathe. Zwischen *A* und *C* stehen 5 Probiröfen *z* und ihre beiderseits bis an die Decke aufgeführten Mantelmauern *u*, zwischen welchen sich die untere Ausmündung der Hauptesse *E* befindet. Die beiden äusseren und der mittlere sind Muffelöfen für Silberproben (Taf. III, Fig. 29 bis 32), die beiden anderen Windtiegelöfen für Bleiproben (Taf. III, Fig. 48—51), sämmtlich mit Steinkohlenfeuerung.

Heiz- und Arbeitsraum sind durch eine Scheidewand völlig getrennt. wodurch der Probirer in letzterem vor Staub und Zug geschützt ist, Mittelst eines durch die Wand gehenden Sprachrohres wird der Heizer commandirt. *x* gemauerte Luftzuführungscanäle unter der Sohle, nach aussen mit Gittern versehen und durch Schieber zu schliessen. *y* 4 hölzerne Stellagen mit eisernen Stützen zur Aufbewahrung von Probirgeschirren; auch befindet sich hier ein Holzrechen zum Aufhängen des Probirgezähes. Zur Ableitung des Staubes, Rauches und der heissen Luft aus *A*, *B* und *C* führen an der Decke angebrachte Canäle theils in die Esse, theils in den Mantel.

Raum *D* dient zur Aufbewahrung der täglich benutzten Geräthschaften, z. B. Probirtuten, Lehmkugeln, Knochenasche u. s. w.

Nach längerer Erfahrung bei Benutzung des Přibramer Laboratoriums haben sich für eine neue Anlage nachstehende Abänderungen als wünschenswerth empfohlen: Breite des Raumes *C* hinter den Probiröfen wenigstens 2.63 m; Entfernung der Windöfen *w* aus dem Raume *B* und alleinige Benutzung desselben zum Vorrichten der Proben; statt der Windöfen besser ein zweckmässiger Heizofen und ein Sandbad für chemische Arbeiten, zum Probentrocknen u. s. w.; Abschliessung des Raumes *B* durch Thüren sowohl vom Eingange, als auch von *C* zur Abhaltung des Kohlenstaubes; Anlage der Windöfen an der Hinterwand von *C* und hinter derselben ein Anbau zur Aufbewahrung des Brenn-

materiales; Ueberdeckung des Raumes vor und hinter den Probiröfen durch ein einziges Gewölbe, auf dessen Mitte die Esse; der Mantel der Probiröfen würde sich ebenso wie jetzt an dieses Gewölbe anschliessen, die Essen der einzelnen Oefen könnten höher, dafür im Querschnitte kleiner sein, und man könnte sie statt mit Schiebern, welche durch die hohe Temperatur leiden, mittelst Klappen schliessen, die durch Hebelstangen und Zugketten zu reguliren wären; Anbringung, wo es der Raum gestattet, von zwei oder mehreren Muffeln an derselben Feuerung der Silberprobiröfen zur Ausnutzung der Hitze und Erzielung stufenweise abnehmender Temperaturen (S. 60); Abführung einer mit Klappe versehenen Luftlutte aus dem Probirgaden bis über das Hausdach, damit die von den Essen aus diesem Raume durch Heizthür, Eintrageöffnungen u. s. w. weggesogene Luft, die sonst nur durch Thüren und Fenster wieder eindringt, ersetzt wird.

Berliner Laborator.

2) Probirlaboratorium der Berliner Bergakademie[1]) (Taf. V, Fig. 64—66). Fig. 64: Aufriss des Ofenraumes *A*. Fig. 65: Grundriss davon. Fig. 66: Erstes Stockwerk des Seitenflügels des Bergakademiegebäudes, darin die Räumlichkeiten für das Probirlaboratorium, im Erdgeschosse darunter das chemische Laboratorium Fig. 66a. Apparate im Feuerlaboratorium *A* (Fig. 65): *a* Schrank für trockene Probirreagentien. *b* Ambostisch mit Eisenplatte und 2 transportablen Ambossen zum Aufschlagen der Proben, darunter ein Fach mit Geräthen; zu unterst ein Fach zur Aufnahme der Brennmaterialwagen. *c* und *d* zwei Schränke resp. für Probirgefässe und Probirgut. *e* Raum für einen zweiten Ambostisch mit Fächern für Geräthe und Kohlenwagen, zur Zeit das Walzwerk für Goldproben aufnehmend. *f* Aufzug zum Emporschaffen von Brennmaterial u. s. w. in Wagen und zum Hinabschaffen von Asche in den Kellerraum. *h* Perrot'scher Gasmuffelofen (S. 60). *g* französisches thönernes Münzproben-Muffelöfchen für Holzkohlenfeuerung. *i* Perrot'scher Gaswindofen. *k* Digestorium für Goldproben und Kolbenstativ für 6 Gasbrenner. *l* Münzofen für Holzkohlen mit eisernem Mantel und Thonfutter. *m* Windofen für Eisenproben, 34 cm weit und 35.5 cm hoch, *n* desgl. für Kupferproben 26 cm hoch und *o* für Bleiproben 20 cm hoch, Schornsteinhöhe 10 m. Die mit feuerfester Masse ausgefütterten Eisencylinder *m*, *n*, *o* stehen frei im Gemäuer, an der Arbeitsseite mit Eisenplatten armirt. *p* und *q* Steinkohlenmuffelöfen mit verschieden grossen Muffeln. *r* grösserer Gasmuffelofen von der Société genevoise pour la construction d'instruments de physique à Genève, mit Gaszuführung am Boden (S. 61). *s* Sefströmofen mit Trittgebläsekasten. *t* Apparat von Mürrle in Pforzheim in zwei durch eine verticale Scheidewand getrennten Abtheilungen, die eine links mit einem gewöhnlichen, direct befeuerten Sandbade, die andere rechts mit einer Destillirblase, mit Wasserbädern, Dampftrockenkasten *u* und Vorrichtung zur Erzeugung von destillirtem Wasser darunter. *v* Trockenkasten mit Fächern, durch welchen das Rauchrohr des Sandbades und heisse Luft von der Feuerung der Destillirblase hindurch geht. *w* Probentisch, mit Schiefertafel bedeckt und mit 12 Bunsen'schen Brennern. *B* und *C* in Fig. 66 Räume der

---

1) B. u. h. Ztg. 1880, Nr. 1 (daselbst auch Zeichnungen der einzelnen Oefen auf Taf. 1 u. 2).

Geologen für Bodenuntersuchung u. s. w. Vor dem Feuerlaboratorium (Fig. 65) befinden sich zwei grössere Zimmer mit vollständiger Ausstattung für Löthrohrprobirkunst und Maassanalyse und Eisenprobirkunst, dazwischen das Wagenzimmer.

Holzappeler Laborator.

3) Probirlaboratorium zu Holzappel (Taf. V, Fig. 69; Taf. VI, Fig. 70).

A Destillirapparat mit zugehörigem Zuge *a*. *B* und *C* Sandbäder mit Zug *b*. *D* Calcinirröfen. *E* Windofen mit Zug *e*. *F* Cokesmuffelofen mit Zug *f*. *g* Luftzug. *k* Kohlenbecken.

Aachener Laborator.

4) Aachener Probirlaboratorium.[1] Dasselbe enthält im Schmelzraume 2 Steinkohlenmuffelöfen, 3 Windöfen, 1 Andouin-Deville'schen Ofen für Heizung mit rohem Petroleum und Theeröl, 4 Ambosse, 1 Roots-Blower, 1 Sefströmofen u. s. w.

Pariser Laboratorium.

5) Rivot's Laboratorium in der Pariser Bergschule (Taf. V, Fig. 67, 68).

A Sandbad mit Schürloch *B* und Aschenfall *C*; der von der Feuerung abgehende Fuchs *D* mündet in die Esse *E*. *F* Windofen zum Rösten und für eine Bleiprobe. *G* Ofen zu 4 Tiegeln. *H* und *I* Oefen für Kupfer- und Bleiproben. *K* Muffelofen zum Rösten und Abtreiben, an der Vorderseite durch zwei Thüren geschlossen, deren oberste zum Chargiren dient. *L* Mantel. *M* Unterstützungsmauern, auf denen zunächst Eisenschienen *N*, 0.06 m breit und 0.015 m dick, und darauf Thonplatten *O* von 0.05 m Dicke liegen, auf denen die Oefen ruhen. *P* eiserne Bänder. *Q* Magazin für Steinkohle für das Sandbad. *R* desgl. für Holzkohle. *S* desgl. für Cokes. *T* Platte, zum Zurückhalten des Brennmateriales. *U* Oeffnungen mit Schiebern, unter den Rost der Zugöfen führend.

Barre[2]) giebt einen detaillirten Kostenanschlag von den im Rivot'schen Laboratorium befindlichen Gegenständen. Es betragen danach die Kosten für

Wagen und Gewichte	824	Frcs.
Reagentien	98	„
Oefen	1190	„
Instrumente, Utensilien u. s. w.	1068	„
Mobiliar	217	„
Bücher	44	„
Zusammen	3441	Frcs.

Cornisches Laborator.

6) Cornwaller Kupferproben-Laboratorium (Taf. VI, Fig. 71). *a* 4 Windöfen. *b* Büchsen für die Reagentien. *c* Cokesbehälter. *d* Wage. *e* Ambosse. *f* Bleche zum Ausschlacken der Könige. *g* Probenschrank. *h* Kammer für Tiegel, Reagentien u. s. w.

Pariser Goldprobenlaboratorium.

7) Goldproben-Laboratorium der Pariser Münze[3]) (Taf. VIII, Fig. 165—168). *A* Gasleitungsrohr mit Gasbrennern *a* und Regulirungshahn *b*. *c* Kölbchen, aus deren Hälsen die Dämpfe bei *d* entweichen. *e* Bänke zur Aufnahme der Kolben nach beendigtem Kochen, deren Halsmündungen sich unter um Charniere beweglichen

---

1) Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 21, 225 mit Abbildgn. 2) Bullet. de la société de l'industr. minér. 1865, Tom. 1, p. 221. 3) Polyt. Centr. 1854, S. 1442; 1857, S. 314.

Klappen *f* befinden, die vor den Oeffnungen *g* angebracht und emaillirt sind. *h* Schiefertafel zur Notirung der Zeit des Kochens. *i* Porzellangefäss mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gewicht. *k* Porzellangefäss mit destillirtem Wasser. *l* Nische mit den 3 Porzellantrichtern *m*, welche die Aufschriften „Salpeters. Silberoxyd, Salpetersäure und Waschwasser" führen und mit Platinsieben (Taf. VIII, Fig. 168) zur Aufnahme der Silberlösung und der Waschwasser von den Goldröllchen versehen sind, welche die Kohlenstückchen zurückhalten. Die Flüssigkeiten gelangen durch die Steinzeugröhren *n* in die Flaschen *o*. *p* Schale zum Auffangen der aus *i* und *k* fliessenden Tropfen. *q* Oeffnungen, in die Esse des Probirofens (Taf. I, Fig. 12—14) mündend. Man verbraucht für jeden Brenner in der Stunde etwa 15 l Gas zu 1/2 Centime und das Kochen jeder Probe dauert im Ganzen 30 Min.

III. Abschnitt.

Probirgefässe.

Gefässe für nasse und trockene Proben.

35. Allgemeines. Man unterscheidet Probirgefässe für trockene und nasse Proben. Das Material für erstere, sowie deren Grösse und Gestalt variiren hauptsächlich nach den darin vorzunehmenden Reactionen, und zwar kommen hauptsächlich zur Verwendung: Gefässe von Thon (Scherben, Tuten, Tiegel, Röhren, Retorten, Muffeln), Knochenmehl oder Aescher (Kapellen), Kohle (Cokeskapellen, Kohlentiegel), Eisen (Tiegel, Röhren, Retorten), Porzellan (Tiegel, Retorten, Röhren), Glas (Röhren, Retorten), Kalkerde oder Thonerde.

Für gewichtsanalytische nasse Proben dienen theils dieselben Gefässe, wie für maassanalytische; ausserdem erfordern letztere aber noch besondere Gefässe.

---

1. Capitel.

Probirgefässe für trockene Proben.[1])

A. Probirgefässe von Thon.

Erfordernisse für Thongefässe.

36. Allgemeines. An Probirgefässe aus Thon[2]), dessen wesentliche Bestandtheile Kieselsäure, Thonerde und Wasser sind, lassen sich unter Umständen nachstehende Erfordernisse stellen:

1) Bezugsquellen: H. Rohrbeck und Quilitz in Berlin. Sehr feuerfeste englische Gefässe von C. F. Wischeropp in Berlin, Friedrichstr. 130. Ansiede- und Röstscherben, Bleituten von der Freiberger Thonwaarenfabrik. Hessische Tiegel u. s. w. von Becker und Plisconter, ferner J. Gundlach jr. in Grossalmerode u. von E. Göbel in Epterode b. Grossalmerode. Passauer Tiegel von Kapeller und Sohn in Hafnerzell bei Passau. — Nachweiser sämmtlicher Fabrikate der Eisen-, Stahl- und Messingwaarenbranche u. s. w. von Post und Sandfort. Düsseldorf und Hagen 1880. 2) Kerl, Thonwaarenindustr. 1879, S. 491. Percy, Metallurgy, 1875, Vol. 1, p. 111.

Feuerbeständigkeit.

1) Feuerbeständigkeit[1]) bei der Temperatur, welcher sie auszusetzen sind. Die Feuerbeständigkeit (S. 25) hängt hauptsächlich von der Zusammensetzung des Thones ab und nimmt zu, je reicher derselbe an Thonerde und je ärmer an fremden Beimengungen. Am nachtheiligsten sind Alkalien, dann folgen Eisenoxydul, Manganoxydul, Eisenoxyd, Kalkerde, und am wenigsten Talkerde. Ein Gehalt an Schwefelkies bewirkt Springen, Aufblähen und Schmelzen, schon $^1/_4$ Proc. phosphorsaure Salze Schmelzen. Auch ein Bitumengehalt ist schädlich. Während 3—4 Proc. Eisenoxyd noch nicht sehr stark einwirken, ist ein gleich grosser Alkaligehalt schon sehr schädlich. Bei einem sich nur gelb und nicht roth brennenden Thon ist der Eisengehalt nicht zu fürchten. Mechanisch beigemengte Kieselsäure steigert die Strengflüssigkeit nach Bischof[2]) bis zu einem gewissen Temperaturgrade, steigt letzterer aber höher, z. B. bis zur Gussstahlschmelzhitze, so trägt diese Kieselsäure zum Flüssigwerden des Thones bei, so dass in den andauerndsten und höchsten Hitzgraden, deren man aber seltener bedarf, der thonerdereichste Thon der feuerbeständigste ist. Zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit giebt man dem Thone zuweilen Zusätze, z. B. Chamotte, kohlehaltige Stoffe u. s. w.

Prüfung auf die Feuerbeständigkeit.

Von der Feuerbeständigkeit eines Thones kann man durch die chemische Analyse weniger als durch directe pyrotechnische Untersuchung[3]) Aufschluss erhalten. Die chemische Analyse lässt zwar schliessen, wenn die vorhin erwähnten schädlichen Stoffe $^1/_{15}$—$^1/_{20}$ ausmachen oder wenn man Bruchtheile eines Procentes an Alkalien oder phosphorsauren Salzen findet, dass der untersuchte Thon nicht zu dem besten feuerfesten gehört; sie lässt häufig aber unentschieden, ob die Kieselsäure frei oder gebunden, löslich oder unlöslich, ob Basen frei vorhanden oder silicirt sind.

Proben.

Pyrotechnische Proben werden in folgender Weise ausgeführt:

Nach Otto's[4]) directem Verfahren formt man aus dem Thone Steine von 10 cm Länge, 5.5 cm Breite und 3.7 cm Dicke, worauf man diese trocknet und brennt und dann im Sefström'schen Ofen (S. 16) $^3/_4$—1 Stunde lang mit wallnussgrossen Cokes bei 6—12 mm Quecksilberpressung in der höchsten Weissgluth erhitzt, nachdem das Anfeuern mit Holzkohlen geschehen. Sind z. B. zwei Thone zu vergleichen, so legt man die 2 Probirsteine davon einander kreuzweise gegenüber auf einer 5.5 cm hohen feuerfesten Unterlage. Die beiden gegenüberliegenden Steine müssen sich, wenn sich keine Düse verstopft hat, gleichmässig verhalten. Je nach ihrer Feuerbeständigkeit widerstehen die Steine, ohne ihre ursprüngliche Form wesentlich zu verändern, oder kommen mehr oder weniger zum Fluss. Von besonderer Feuerbeständigkeit zeigten sich bei diesen Proben die Steine von Garnkirk in Schottland, aus der Vygen'schen Fabrik bei Duisburg und von R. Keller in Stolberg.[5])

Bischof[6]) bestimmt den Grad der Feuerbeständigkeit des zu kleinen Prismen geformten Thones nach der Menge Quarz, welche

---

1) Kerl, Thonwaarenindustrie, S. 45. Ders., Grundr. d. allg. Hüttenk. S. 200. Bischof, feuerfeste Thone, 1876. Dingl. 210, 105; 211, 1062. B. u. h. Ztg. 1873, S. 176, 367; 1876, S. 402. Percy, Metallurgy 1875, 1, 87. 2) Erdm. J. f. pr. Chem. Bd. 91, S. 19. 3) Kerl, Thonwaarenindustr. S. 63. 4) Dingl. 168, 193. 5) Berggeist 1864, Nr. 55. 6) Bischof, die feuerfesten Thone, 1876. Kerl Thonwaarenindustr., S. 64. Dingl. 159, 54; 161, 208. 291; 163, 127; 164, 116.

demselben zugesetzt werden muss, damit er in einer bestimmten, unter Weissglühhitze bleibenden Temperatur dasselbe Aussehen und Verhalten, also die gleiche Strengflüssigkeit zeigt, wie ein Normalthon, der aus gleichen Theilen schottischem Garnkirkthone und Quarz hergestellt ist. Das Multiplum des Quarzzusatzes zum Thone drückt den Grad seiner Feuerbeständigkeit aus. Richters[1]) wendet für leichtflüssigen Thon ein ähnliches Verfahren unter Ersatz der Kieselsäure durch Thonerde an, sowie auch später Bischof[2]) beide zusammen den zu untersuchenden Thonen in verschiedenen Verhältnissen zusetzt.

Thon-analysen.

Im Nachstehenden mögen einige Analysen[3]) der besten feuerbeständigen Thone folgen:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	H_2O	Hygrosk. Wasser.	Freie Kieselsäure.	Gebund. Kieselsäure.
1	47.50	34.37	0.50	1.00	1.24	Spr.	—	14.00	0.43	—	—
2	—	28.65	1.46	0.81	1.08	0.56	0.27	0.61	—	47.56	21.15
3	43.65	35.93	0.88	—	1.00	—	—	18.00	—	—	—
4	61.52	20.92	0.02	4.97	0.50	Spr.	—	11.70	2.70	—	—
5	55.46	31.74	0.19	0.14	0.59	2.49	0.68	9.37	—	—	—
6	77.32	15.57	Spr.	0.13	0.86	0.67	0.63	5.61	—	—	—
7	59.01	24.26	1.32	0.72	4.04	1.20		10.24	—	—	—
8	63.30	23.30	0.73	—	1.80	—	—	10.30	—	—	—
9	48.04	34.47	0.66	0.45	3.05	1.94	—	11.15	—	—	—
10	52.06	29.38	0.43	0.02	2.37	2.29	—	10.27	2.56	—	—
11	48.99	32.11	0.43	0.22	2.34	3.31	—	9.63	2.33	—	—
12	46.32	39.74	0.36	0.44	0.27	12.67	—	12.08	—	—	—
13	66.16	22.54	1.42	Spr.	5.31	3.14	—	—	—	—	—
14	59.48	28.95	Spr.	—	1.05	—	—	11.05	—	—	—
15	—	26.0	—	2.0	—	—	—	14.0	—	2.0	56.0
16	—	25.0	—	Spr.	—	—	—	12.6	—	9.8	52.0
17	43.0	40.0	—	—	1.5	—	—	15.5	—	—	—
18	62.85	31.89	0.92	0.84	1.12	2.37	—	—	—	—	—
19	53.15	32.23	0.80	—	1.80	—	—	12.0	—	—	—
20	39.68	35.98	0.42	0.85	1.0	1.60		14.99	—	4.63	—

1) Grossalmeröder Thon im Hessischen nach Salvetat. 2) Desgl. nach Dr. Hahn. 3) Passauer Thon nach Fuchs. 4) Meissener Thon nach Salvetat. 5) und 6) Rheinischer Thon, resp. von Vallendar und Mehlem. 7) Schöninger Thon im Hannoverschen nach Streng. 8) Bester Stourbridge-Thon nach Cowper. 9) Thon von Stannigton bei Sheffield nach Hambly. 10) Thon von Teignmouth in Devonshire nach W. Weston, zu Cornwall-Tiegeln. 11) Desgl. von Poole in Dorsetshire nach dems. 12) Chinathon aus Cornwall nach Cowper. 13) Thon von Glasgow nach E. Riley, beste Sorte. 14) Thon von Gartsherrie in Schottland, nach Schwarz. 15) und 16) Beste belgische Thone, resp. von Tahier und Mazet. 17) Thon von Jaszo für die Probirgefässe zu Arany-Idka. 18) Von Polnisch-Neudorf, den schottischen Thonen ähnlich. 19) Von Kier Bros bei Pittsburg, sehr feuerbeständig. 20) Garnkirkthon nach Bischof.

Reissen des Thones.

2) Nichtrissigwerden in der Hitze. Damit die Tiegel in der Hitze möglichst wenig schwinden und beim Temperaturwechsel nicht reissen, versetzt man den solche Eigenschaften besonders zeigenden

1) Dingl. 150, 229; 191, 59 197, 268. 2) Kerl, c. l. S. 67. 3) Kerl, metallurg. Hüttenk. 1861, I, 357; II, 664. Percy-Knapp, Metallurgie I, 215. Dingl. 169, 465. B. u. h. Ztg. 1862, S. 116; 1864, S. 212. Kerl, Thonwaarenindustrie S. 491. Cook and Smock, Report of the Clay Deposits in New Jersey. Trenton 1878.

fetten Thon mit nicht schwindenden, magernden Zusätzen oder Cementen (Quarzsand, Chamotte aus zerstossenen feuerfesten Thonscherben, magerem Thone, Graphit, Cokes), welche meist auch gleichzeitig die Feuerbeständigkeit erhöhen oder als starres Skelett dem Tiegel im Feuer den nöthigen Halt geben sollen. Die Magerkeit oder Fettigkeit eines Thones wird hauptsächlich durch dessen Gehalt an freier Kieselsäure bedingt, und hängt davon auch die Menge des Zusatzes von Cement (häufig 1 Vol. Chamotte auf 2 Vol. frischen Thon) ab. Weniger als feiner Staub, als von dem Korne eines groben Schiesspulvers sind die genannten Zusätze am wirksamsten, kommen aber in ersterem Zustande zur Verwendung, wenn man einer Corrosion des Gefässes entgegenwirken will. Bei gröberem Korne sind die Gefässe zwar beim Temperaturwechsel weniger leicht rissig, werden aber weniger fest und poröser.

Auf ihr Verhalten bei Temperaturveränderungen prüft man die Tiegel dadurch, dass man sie kalt in einen stark glühenden Ofen bringt und, glühend aus diesem herausgenommen, sie der Zugluft oder Gebläseluft aussetzt oder sie in Wasser taucht und, wenn sie nicht gerissen, wieder in den Ofen bringt. Sehr gute Tiegel bestehen diese Proben, erhalten aber zuweilen eine Menge kleiner unsichtbarer Risse, welche sich an dem Durchgehen kundgeben, wenn man in dem Gefässe rasch Bleiglätte einschmilzt. Je härter die Tiegel gebrannt und je dichter sie sind, um so leichter pflegen sie bei den angeführten Proben zu zerspringen.

Corrosion der Tiegel.

3) Widerstand gegen das Durchfressen (Corrosion) durch Metalloxyde, Alkalien, Asche u. s. w. Die feuerbeständigsten Tiegel können durch die bezeichneten Substanzen in der Hitze Schicht für Schicht allmählich aufgelöst werden, bis sie zuletzt durchgehen. Besonders fressend wirken Bleioxyd und auch Antimonoxyd. Häufig lässt sich dies wegen der nicht zu beseitigenden Verwandtschaft zwischen Theilen des Probirgutes und des Probirgefässes (z. B. beim Ansieden des Bleioxydes und der Kieselsäure der Scherben) nicht ganz umgehen, man sucht aber der Corrosion entgegen zu wirken durch Verstärkung der Tiegelwände, feineres Korn der Tiegelmasse, Anwendung von Cementen, welche keine freie (Quarz), sondern mit Basen bereits gesättigte Kieselsäure (Chamotte) enthalten, grosse Dichtigkeit, Glätte und starkes Brennen der Tiegel. Ansiedescherben gehen leicht durch, wenn sie schwach gebrannt sind und als Cement Quarz in gröberen Körnern enthalten.

Um sich von dem Corrosionswiderstande der Tiegel zu überzeugen, braucht man in denselben nur Bleioxyd oder besser ein Gemisch von diesem und Kupferoxyd zu schmelzen. Je öftere Schmelzungen der Tiegel aushält, ohne durchfressen zu werden, um so besser ist er. Es kann aber auch ein Durchsickern des Bleioxydes bei porösen Tiegeln stattfinden. Auch durch die Asche des Brennmateriales[1]) werden feuerfeste Gefässe mehr oder weniger äusserlich corrodirt.

Dichtigkeit der Thongefässe.

4) Dichtigkeit. Poröse Tiegel saugen dünnflüssige Substanzen ein und vermögen sie nicht zu halten. Dabei wird entweder die Tiegel-

1) B. u. h. Ztg. 1879, S. 228, 244.

masse gar nicht angegriffen oder dies geschieht bei der vermehrten Oberfläche in sehr hohem Maasse. Durch Herstellung eines feinen, gleichmässigen und geschlossenen Korns, grosse Sorgfalt beim Formen und Trocknen und durch starkes Brennen sucht man die Dichtigkeit der mit corrosiven Substanzen in Berührung kommenden Gefässe zu erhöhen, was aber unangenehmer Weise ein leichteres Reissen derselben zur Folge hat.

Zur Ermittelung des Grades der Durchdringlichkeit schmilzt man in dem Tiegel Bleiglätte oder besser eine Substanz, welche, ohne die Tiegelmasse anzugreifen, in Folge der Capillarwirkung durch die Poren des Tiegels hindurchsickert, z. B. manche Schwefelmetalle, wie Bleiglanz, namentlich aber Schwefeleisen. So sollen z. B. Schmelztiegel von Krumnussbaum an der Donau eine sechsstündige Schmelzung von Schwefeleisen im Sefström'schen Ofen aushalten, ohne zu weiterer Schmelzung untauglich zu werden. [1])

Alle im Vorhergehenden geforderten Bedingungen vereinigen die Schmelztiegel in der Regel nicht; nicht immer brauchen sie dieselben aber auch gleichzeitig bei ihrer Verwendung zu erfüllen.

Zubereitung des Thones. [2])

Man lässt den eingesümpften Thon möglichst lange faulen, wobei neben Zersetzung organischer Substanzen Alkalien und Kieselsäure in löslicher Form austreten, also der Thon thonerdereicher wird, und einzelne noch nicht mit Wasser gesättigte Theile der Thonmasse Wasser aufnehmen, wodurch der Thon plastischer, homogener und feuerfester wird. Dann wird derselbe in einem Bassin in Wasser klein gerührt, die trübe Flüssigkeit durch ein Sieb geschlagen, und sich, z. B. in einer Erdkuhle, setzen gelassen, wobei das Wasser in die Erde zieht. Sobald der geschlämmte Thon steht, wird derselbe mit Messern in backsteinförmige Stücke zerschnitten, auf Brettern an der Luft getrocknet und wenn er windhart geworden, d. h. an den Händen nicht mehr klebt, an einem feuchten Orte (z. B. im Keller) aufbewahrt. Zum weiteren Gebrauche wird er auf einen Haufen gebracht, von diesem mit krummen Messern dünne Lagen von oben nach unten abgeschnitten, wobei man Steine u. s. w. aushält, dann unter Zusatz von etwas Wasser zweimal durchgetreten, in parallelepipedische Stücke gebracht, diese mit den Händen auf einer Bank gestaucht und in so kleine Stücke getheilt, wie sie zur Verwendung kommen sollen (Zubereitung des Goslar'schen Thones für die Oberharzer Probirgefässe). Sind Versatzmittel (Sand, Chamotte) erforderlich, so arbeitet man dieselben mit dem geschlämmten Thone gehörig durch (z. B. Sand bei dem Goslar'schen Thone). Auch kann das Durchkneten in Maschinen geschehen.

Die Probirgefässe für die Freiberger Hütten werden aus einem in der Nähe von Oberschöna vorkommenden weissen und sehr quarzfreien Thone angefertigt, welcher nach der Gewinnung in grossen Stücken eingesümpft, gut durchgearbeitet und zu Platten verwalzt wird. Diese werden zu Chamotte gebrannt, gemahlen und dem rohen Thone in solcher Menge durch Treten oder eine Knetmaschine incorporirt, dass derselbe nicht mehr schwindet. Wie bereits bemerkt, wendet man für Gefässe, welche mit fressenden Oxyden zusammenkommen, als Zusatz besser Chamotte wie Quarz an.

Herstellung der Probirgefässe.

Die Probirgefässe aus Thon sind entweder flach, schüsselförmig, mehr weit als hoch (Scherben) oder mehr hoch als weit, und zwar

1) Berggeist 1860, Nr. 7. 2) Kerl, Thonwaarenindustrie, S. 103.

ohne Fuss (Tiegel) oder mit Fuss (Tuten, Tutten). Dieselben werden entweder auf der Töpferscheibe gedreht (Blei- und Kupfertuten, grössere Schmelztiegel) oder mittelst Mönchs und Nonne (Taf. VI, Fig. 94, 95, auch § 39) hergestellt (Röst-, Ansiede-, Gaar-, Bleischerben) oder aus freier Hand geformt, indem man sie aus einem Thonballen aufdreht oder wurstförmige Streifen spiralförmig aufeinander knetet (grössere Passauer Tiegel), auch wohl die Thonmasse um Matrizen von Holz schlägt (Muffeln, Röhren).

Man lässt die geformten Gefässe langsam im Schatten oder bei gelinder Stubenofenwärme, hierauf bei grösserer Wärme so lange trocknen, bis sie beim Kratzen am Boden hart erscheinen, dann werden sie in Töpferöfen mehr oder weniger stark (hart) gebrannt. Grössere Schmelztiegel kommen auch wohl im ungebrannten Zustande zur Anwendung.

Die Aufbewahrung der Probirgefässe muss an einem trocknen Orte geschehen, weil sie sonst beim raschen Erhitzen zerspringen.

Form der Probirscherben.

37. Probirscherben.[1]) Flache, mehr weite, als hohe, schüsselförmige Probirgefässe und zwar:

Röstscherben.

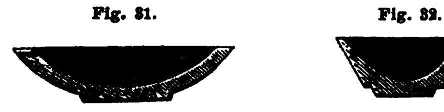
1) Röstscherben. Möglichst flach und innen glatt (Fig. 31), brauchen sie nicht sehr feuerbeständig zu sein, müssen aber, ohne zu reissen, schnellen Temperaturwechsel vertragen und deshalb bei dünneren Wänden eine hinreichende Menge von Chamotte oder Quarz enthalten. Dieselben werden in einer mit Thon gefüllten geölten Messingform (Nonne) mittelst eines geölten eingedrückten Mönches hergestellt und vor dem Gebrauche zur Verhütung eines Festhaftens etwa gesinterter Massen mit Kreide, Röthel oder Braunstein mit den Fingern trocken ausgerieben und ausgeblasen. Bei Anwendung von in Wasser aufgeschlämmtem Röthel springen die Scherben leicht durch Wasserdampfbildung im Ofen, wenn man zu viel Wasser genommen hat und die Erhitzung zu plötzlich geschieht.

Taf. VI, Fig. 72 Arany-Idkaer, Fig. 73 Oberharzer und Fig. 74 Mansfelder Röstscherben.

Ansiedescherben.

2) Eintränk- oder Ansiedescherben, tiefer als die vorigen (Fig. 32). Sie müssen der fressenden Eigenschaft des Bleioxydes und dem Temperaturwechsel möglichst widerstehen, erhalten deshalb dickere glatte Wände, namentlich dicken Boden, werden dicht geschlagen und hart gebrannt und erhalten als Zusatz zweckmässiger pulverförmige Chamotte, als Quarz.

Fig. 31. Fig. 32. Fig. 33.





Taf. VI, Fig. 75 Freiberger, Fig. 76 Oberharzer, Fig. 77 Mansfelder und Fig. 78 Arany-Idkaer Ansiedescherben. In der Londoner Bergschule bedient man sich der vorzüglichen Ansiedescherben von Morgan Brothers zu Battersea und von Howell in Swansea.

1) Solche Scherben besorgt u. A. auch Ernst Hofmann im Oberhüttenamtsgebäude in Freiberg.

Gaar-scherben.

3) Gaar- oder Spleissscherben. Dieselben müssen denselben Anforderungen genügen, wie die Ansiedescherben, sind aber flacher (Taf. VI, Fig. 79). Man stellt sie wohl dadurch her, dass man die Seitenwand der Ansiedescherben theilweise wegschneidet oder eine Bleitute (Taf. VI, Fig. 81) in der Weise zertheilt, dass man sie auf einen Ambos legt und auf den oberen dünneren Theil behutsam mit der schmalen Bahn des Hammers klopft, bis die Tute einen Längsriss erhält. Dann wird so lange auch auf den unteren dickeren Theil geklopft, bis sich der Bauch der Tute in zwei Theile theilt. Jeder dieser Hälften giebt man mit einer Kneipzange eine passende Form (Taf. VI, Fig. 80 oder Holzschn. Fig. 33, S. 95). Ungarische Spleissscherben haben die Gestalt einer flachen Schale von 30 mm Weite mit schmalem Fusse, im Ganzen 25 mm hoch, mittelst des um den Fuss gelegten Spleisshakens von 30 cm Länge mit 10 cm langer Handhabe leicht zu neigen (Schemnitz).

Mehl-scherben.

4) Mehlscherben, zur Aufnahme des Probirgutes, von 100 bis 120 mm Weite oben, 80—100 mm Weite unten und 40—45 mm Höhe, aus weniger feuerfestem Thone, auf böhmischen und ungarischen Hüttenwerken im Gebrauche.

Probir-tuten.

38. Schmelztiegel mit Fuss (Probirtuten). Unter Tuten, Tutten, versteht man mit einem Fusse versehene bauchige oder cylindrische Gefässe von verschiedenem Grade der Feuerbeständigkeit, erstere meist bei sich aufblähendem (z. B. kohlehaltendem) Inhalte oder dann angewandt, wenn der Luftzutritt zum Schmelzgute (beim reducirenden Schmelzen) vermieden werden muss. Der Fuss gestattet gleich ein sicheres und richtiges Einstellen in Wind- und Gebläseöfen (S. 70, 78), ohne einen Untersatz nöthig zu machen. Es gehören hierher besonders:

Blei- und Kupfer-tuten.

1) Blei- und Kupfertuten *a* (Fig. 34), deren abgeschlagener Fuss *b* zweckmässig gleich als Deckel benutzt wird, wonach sich die Weite der Mündung richten muss. Zur besseren Ansammlung des Probekornes erhält bei dünneren, innen recht glatten Wänden und dickerem Boden letzterer wohl eine kleine Vertiefung (Spur am Bleischerben von Arany-Idka (Taf. VI, Fig. 82). Die schlanke Freiberger Form (Taf. VI, Fig. 81, 82) lässt das Einsetzen einer grösseren Anzahl Proben zu, als die Gestalt der hessischen Kupfertuten (Taf. VI, Fig. 83). Bei Schmelzungen haben diese Tuten besonders von den alkalischen Flüssen zu leiden und erhält der Thon dafür deshalb besser Chamotte als Zusatz, als Quarz.

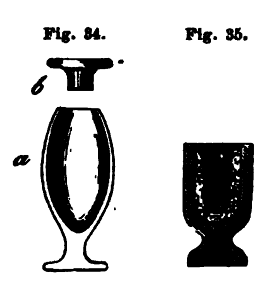


Fig. 34. Fig. 35.

Eisentuten.

2) Eisen- oder Kelchtuten mit Kohlenfutter *r* (Fig. 35), von grösserer Feuerbeständigkeit, als die vorigen. Sie werden gewöhnlich in der Weise mit einem etwa 12 mm dicken Kohlenfutter *a* (Taf. VI, Fig. 84, 85) versehen, dass man feingesiebtes Holzkohlenpulver entweder nur wenig mit Wasser oder Thonwasser, Bier, Syrup, Gummiarabicum oder Stärkelösung schwach anfeuchtet, die sich eben ballende, beim Drücken in der Hand keine Feuchtigkeit hinterlassende Masse mit den Fingern fest in den Tiegel eindrückt und mittelst eines conischen Mönches von hartem Holze, Bronce oder Messing (Taf. VI, Fig. 87) — je nach

der Menge des anzuwendenden Probirgutes von verschiedener Grösse — bei drehender Bewegung in der Mitte der Masse eine entsprechende Vertiefung hervorbringt (ein pfeifender Ton bei Beendigung des Eindrückens kann als Kennzeichen für die hinreichende Festigkeit des Futters angesehen werden), worauf man den mit Klebmitteln versehenen Tiegel gut austrocknen lässt, auch wohl dann stärker erhitzt. Auch trocknet man wohl die Masse vor dem Ausbohren in dem Tiegel, verrichtet dieses dann mit einem vierkantigen broncenen Bohrer und glättet mit einem Dorn nach.

Percy reibt 4 Gewthle. Holzkohlenpulver mit 1 Thl. Syrup und etwas Wasser in einem Mörser innig zusammen, schlägt mit der Masse den Tiegel aus, trocknet und erhitzt den mit Deckel versehenen Tiegel unter der Muffel so lange zur Rothgluth, bis sich keine Flamme am Deckel mehr zeigt. Das Futter ist dann sehr fest geworden.

Rivot stampft für 20 g Erz bestimmte, 0.12—0.15 m hohe Tuten nach und nach mittelst eines Holzpflockes mit befeuchtetem Holzkohlenpulver voll, indem die vorhergehende Lage immer wieder rauh gemacht wird, schneidet mit einem dolchartigen Instrumente eine Vertiefung aus, sodass das Futter oben noch 0.01 m und unten 0.025 m dick bleibt, polirt die Wände der Höhlung mit einem gläsernen Pistill und verwendet die Tiegel in diesem Zustande, ohne sie zu trocknen. Lässt man sie länger als einen Tag stehen, so werden sie zu trocken, das Futter zerfällt leicht und man muss sie dann wieder anfeuchten und abermals poliren.

Bei der meist hohen Temperatur, welcher die Tiegel ausgesetzt werden müssen, schützt das Kohlenfutter die Wände vor dem Wegfressen, so dass man schlackengebende Bestandtheile ohne Zutritt der Tiegelmasse schmelzen und genau wägen kann (indirecte Zinkprobe, Eisenhohofen-Beschickungsproben), erhält im Tiegel eine reducirende Atmosphäre von Kohlenoxydgas, macht den Tiegel im Feuer noch stehen, wenn die Thonwände schon erweicht sind, und gestattet ein Ausschaben und Ausziehen von Eisenkörnern mit dem Magnet.

Von hessischen Eisentuten verwendet man hauptsächlich zwei verschieden grosse Sorten (Taf. VI, Fig. 84, 85).

39. Schmelztiegel ohne Fuss. Bei geringen Dimensionen zuweilen billiger als die Tuten, werden sie entweder auf einer Unterlage (Käse) oder auch ohne dieselbe in den Schmelzofen (z. B. in einen Muffelofen) eingesetzt und sind von dem verschiedensten Grade der Feuerbeständigkeit. Enthalten sie als Cement Graphit, so nennt man sie Graphittiegel.

Schmelztiegel ohne Fuss.

Die Käse werden in Gestalt abgestumpfter Kegel aus feuerfestem Materiale in kleinen Formen wie Ziegel hergestellt, ähnlich die Deckel für die Tiegel.

1) Thontiegel ohne Graphitzusatz. Hierher gehören z. B.:

Thontiegel.

a) die Oberharzer Bleierzschmelztiegel oder Bleischerben (Fig. 36) in drei Grössen (Taf. VI, Fig. 93), aus nicht sehr feuerbeständigem Goslar'schen Thon bei Sandzusatz (S. 94) mittelst Mönchs und Nonne (Taf. VI, Fig. 94, 95) geschlagen. *a* messingene oder broncene Nonne, auf einem losen Boden *b* aus gleichem Materiale mit einer

Oeffnung in der Mitte. *c* hölzerner Mönch mit Leitstift *d*. Die Nonne *a* wird dadurch festgestellt, dass deren 4 Zapfen *f* durch die entsprechenden Oeffnungen *g* eines auf einem Holzblocke aufgeschrobenen Messingringes *h* niedergesenkt und dann nach Art eines Bajonetverschlusses seitlich untergeschoben werden. Die geölte Nonne wird mit einem Thonklumpen gefüllt, der geölte Mönch unter langsamem Drehen darin niedergetrieben, dann der Mönch vorsichtig herausgezogen, das durch den Leitstift erzeugte Loch im Boden mit etwas Thon gefüllt und nochmals ein Mönch ohne Leitstift (Taf. VI, Fig. 96) eingedrückt, wobei der überflüssige Thon durch einen Ausschnitt in dessen Kranz hervorquillt. Hierauf werden die Tiegel vorsichtig getrocknet und gebrannt.

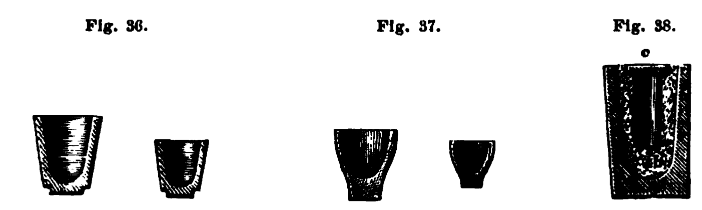


Fig. 36. Fig. 37. Fig. 38.

b) Thontiegel zu Goldproben (Taf. VI, Fig. 88), sehr glatt.

c) Eisensteinschmelztiegel mit Kohle ausgefüttert (S. 97), z. B. für den Sefström'schen Ofen bestimmte Tiegel von kleineren (Fig. 38, auch Taf. VI, Fig. 86) und grösseren Dimensionen. *a* Thontiegel. *b* Kohlenfutter. *c* Deckel. Man fertigt in England solche Tiegel aus 2 Vol. ungebranntem und 1 Vol. gebranntem guten feuerfesten Thone an und füttert sie mit einer Composition aus Holzkohle und Syrup (S. 97) aus.

d) Hessische Schmelztiegel [1]) in verschiedenen Grössen, am Fusse meist rund, oben behufs bequemeren Ausgiessens dreieckig, aber auch wohl oben rund, aus gleichen Theilen Grossalmeröder Thon (S. 92) und ziemlich grobem Quarzsande zusammengesetzt. Dieselben widerstehen dem Temperaturwechsel ausgezeichnet, werden aber von basischen Substanzen stark angegriffen. In Probirlaboratorien verwendet man dieselben unter anderm beim Probiren von Gold- und Silberkrätzen (§ 115) mittelst Bleiglätte in zwei Grössen, als Viertel-Schoppentiegel für 25 g Krätze, oben rund von 7.5 cm äusserem Durchmesser und 11 cm Höhe, und kleine Fünfter für 20 g Krätze, oben dreieckig bei 5.5 cm Weite und 10 cm Höhe. Nach Berthier enthielt ein hessischer Tiegel: 70.9 SiO_2, 24.8 Al_2O_3 und 3.8 Fe_2O_3.

e) Englische Tiegel [2]), wohin hauptsächlich gehören:

α) Cornische Kupferprobentiegel (Fig. 37, auch Taf. VI, Fig. 90) in 2 ineinander passenden Grössen von Juleff in Redruth und Mitchell in Truro [3]), aus 1 Gewthl. Thon von Teignmouth, 1 desgl. von Poole (S. 92) und 2 Gewthln. Sand von St. Agnes' Beacon in Cornwall angefertigt, erweichen in der Weissglühhitze und werden

1) Erdm. J. f. pr. Chem. 4, 493. Dingl. B. 164, S. 116. 2) Percy-Knapp, Metallurgie I, 227. 3) B. u. h. Ztg. 1859, S. 77; 1862, S. 116. Percy-Knapp, Metallurgie I, 227.

von schmelzendem Bleioxyd stark angegriffen, vertragen aber raschen Temperaturwechsel. Nach Dick enthielt ein Tiegel von Juleff: 72.39 SiO_2, 25.32 Al_2O_3, 1.07 Fe_2O_3, 0.38 CaO, Spr. MgO, 1,14 K_2O.

β) Londoner Tiegel (von Ruel, High Holborn), dem schmelzenden Bleioxyd ausgezeichnet widerstehend, weniger dem Temperaturwechsel.

γ) Tiegel aus der Patent Plumbago Crucible Company Battersea Works (White fluxing pots) werden wenig von Flussmitteln angegriffen, vertragen aber den Temperaturwechsel weniger. Sie haben 6—21 cm Höhe.

δ) Stourbridge Tiegel (von King in Birmingham, Lichfield Str.) in 25 verschiedenen Grössen, 10—140 Pfd. Metall haltend.

d) Französische Tiegel, aus belgischem Thon und Chamotte hergestellt von Beaufay, feuerfest, dem Temperaturwechsel und der Bleiglätte gut widerstehend, während die Tiegel von Deyeux von Flüssen stärker angegriffen werden. Berthier fand in den Tiegelmassen:

	Beaufay.	Deyeux.
Kieselsäure	64.6	72.3
Thonerde	34.4	19.5
Eisenoxyd	1.0	3.9
Wasser	—	1.8

Graphittiegel.

2) Graphittiegel, Thontiegel, welche als Cement einen Zusatz von Graphit [1]) erhalten, wodurch sie feuerbeständiger und glatter, namentlich aber befähigt werden, die grössten und schroffsten Temperaturwechsel zu ertragen. Zuweilen wird der Graphit ganz oder theilweise durch Cokes oder Kohle [2]) ersetzt. Die Graphittiegel müssen, weil sie bei ihrer porösen Beschaffenheit Feuchtigkeit anziehen, vor dem Gebrauche ausgeglüht werden und der Graphit verbrennt allmählich an der Aussenseite. Zur Verhinderung des Eintritts dieser Uebelstände sind verschiedene Mittel angegeben. Cazin [3]) fertigt feuerfeste Massen, die innen aus Graphitmasse, aussen aus feuerfestem Thone bestehen, welcher das Verbrennen des Graphites verhütet. Dieses soll in einer Dresdner Fabrik dadurch erreicht werden, dass man der Masse etwas Feldspath zusetzt, um eine Glasur zu erzeugen. Petto [4]) versieht die in gewöhnlicher Weise hergestellten Schmelztiegel mit einem Ueberzuge von 12 Thln. ungebranntem Thone, 2 Thln. Cornishthone, 4 Thln. gebranntem Thone, $1^1/_2$ Thln. gemahlenem und mit Wasser angerührtem rothen Thone und $^1/_2$ Thl. Braunstein, brennt den Tiegel und wirft zuletzt Salz in den Ofen, wo dann der Ueberzug mit dem Salze eine Glasur bildet. Im Nachfolgenden sollen einige Muster von Graphittiegeln aufgeführt werden.

a) Deutsche Graphittiegel. Passauer oder Ypser Tiegel [5]), aus einer Composition von Hafnerzeller Graphit (mit 50—65 Proc. erdigem Rückstande), Ceylongraphit und $^1/_2$—$^1/_3$ Passauer Thon (S. 92).

1) Kerl, Thonwaarenindustrie, S. 84, 531. Ann. d. mines 1879, Nr. 1 u. Oest. Ztschr. 1879, Nr. 21 (böhm. Graphit). B. u. h. Ztg. 1872, S. 200; 1873, S. 167, 176, 184; 1874, S. 47, 108; 1875, S. 149; 1876, S. 205, 283. 2) Kerl, Thonwaarenindustrie, S. 533. 3) B. u. h. Ztg. 1876, S. 283. 4) Thonindustriezeit. 1879, S. 237. 5) Polyt. Centr. 1854, S. 1444. Percy-Knapp, Metallurgie I, 230. Oest. Ztschr. 1865, Nr. 51. Bezugsquellen: Kapeller u. Sohn, Jos. Kaufmann, Jos. Jeller, Georg Sazinger, sämmtlich in Hafnerzell bei Passau, C. P. Wischeropp in Berlin.

Je nach der Feuerbeständigkeit der variirenden erdigen Bestandtheile des Graphites besitzen die Tiegel einen verschiedenen Grad der Feuerbeständigkeit; die minderen Sorten halten nur 8—10 Güsse aus, ertrugen dagegen früher bei noch billigerem besserem Graphit bis 30 Güsse. Seit dem Zusatz von Ceylongraphit ist die Qualität besser geworden. Von vorzüglicher Güte sind die Graphittiegel der Duisburger Fabrik (Vygen), bestehend aus 7 Thln. feuerfestem Thone, 4 Thln. bestem Ceylongraphit und 1 Thl. Chamotte, sowie diejenigen von dem Hainsdorfer Thonwaaren- und Schmelztiegelwerk zu Hainsdorf in Sachsen, welche letzteren 16—20 Eisenschmelzungen und 41—45 Messinggüsse aushalten.

b) Achenrainer Schmelztiegel [1]), welche ausser den angeführten Ingredienzien noch einen Zusatz von gepochten Schmelztiegelscherben erhalten, ertragen 20—25 Güsse.

c) Englische Graphittiegel der Patent Plumbago Crucible Company [2]) in Battersea sind von ausgezeichneter Qualität und enthalten 52.60 Kohlenstoff, 2.08 hygroskop. Wasser und 45.40 erdige Theile, bestehend aus 68.00 Kieselsäure, 31.00 Thonerde und 0.50 Eisenoxyd nebst Spur Kalk. Sehr feuerbeständig sind die Tiegel von Hynam, Tanners-Hill, Deptford, welche bis 70 Umschmelzungen aushalten. Birminghamer weiche, zähe Tiegel enthalten 2 Thle. besten Stourbridgethon, 3 Thle. Graphit und 1 Thl. Chamotte aus alten Tiegeln von 3 mm Korngrösse. Tiegel, welche die Schmelzhitze des Schmiedeeisens und 14 bis 16 Mal das Schmelzen von Stahl aushalten sollen, setzt Hauston zusammen aus 4 Thln. bestem Stourbridgethon, 3 Thln. Graphit, 2 Thln. harten Cokes oder Retortengraphit und 1 Thl. Chamotte von alten Tiegeln. Zu den cornischen Zinnproben werden vorzügliche Graphittiegel (Taf. VI, Fig. 89) von Juleff in Redruth angefertigt.

Nach Mène hatten englische Graphittiegel nachstehende Zusammensetzung:

Kieselsäure	51.40	45.10	50.00
Thonerde	22.00	16.65	20.00
Eisenoxyd	3.50	0.95	1.50
Graphit	20.00	34.50	25.50
Kalk	0.20	0.00	0.00
Wasser	1.80	2.50	3.00
Verlust	1.10	0.30	0.50.

Amerik. Tiegel.

d) Amerikanische Tiegel. Joseph Dixon Crucible Co. zu New Yersey [3]) fertigt aus Graphit von Ticonderoga im Staate New York und Kaolin mit Zusatz von Thon aus Klingenberg in Bayern und etwas gepulverter Holzkohle Tiegel an, welche 40—60 Schmelzungen aushalten und glühend in Wasser getaucht, nicht reissen.

Eigenschaften.

40. Retorten und Röhren. [4]) Müssen bei Destillationen (S. 80) oder Sublimationen (S. 81) derartige Gefässe für wässrige Flüssigkeiten oder Gase undurchdringlich sein, so brennt man sie entweder bei einem weniger feuerbeständigen Thone so stark, dass sie fritten (Kolben und Retorten von Waldenburg in Sachsen), wo sie dann aber leichter springen, oder man versieht dieselben äusserlich mit einer Glasur von 1 Thl.

1) Dingl. 156, 113. 2) Polyt. Centr. 1864, S. 1317. Dingl. 185, 373. 3) Dingl. 227, 145. Bezugsquelle: Adolf Thiele in Frankfurt a/M. 4) Vorzügliche feuerfeste Gegenstände dieser Art liefern die Kulmiz'schen Chamottefabriken bei Saarau.

Borax und 9 Thln. Lehm oder 2 Thln. Glas. Man trägt die mit Wasser zu einem steifen Brei angerührte Masse mittelst einer Bürste auf, lässt trocknen und schmilzt die Glasur in starker Glühhitze auf.

Zur Erhöhung der Feuerbeständigkeit und Verhütung des Reissens beschlägt man die Retorten mit einer Composition von Thon, Quarzsand oder Chamotte und kurzzerschnittenen Adhärenzmitteln (Kuhhaaren, Stroh, Schebe u. s. w.) und lässt trocknen.

Herstellung.

Der Bauch der Retorten wird auf der Töpferscheibe gedreht und der besonders geformte Hals an diesen angesetzt. Röhren aus hessischem Thone wendet man z. B. in der Länge von 60 cm bei 42 mm äusserem und 22 mm innerem Durchmesser an. Müssen derartige Gefässe vollständig undurchdringlich sein, so nimmt man dieselben unter Umständen von Porzellan oder Glas.

Anfertigung.

41. Muffeln. Diese bestehen aus dem eigentlichen Muffelgewölbe und dem Muffelblatt (S. 50), müssen den Temperaturwechsel gut vertragen und möglichst feuerbeständig sein. Man stellt ersteres auf die Weise her, dass man aus einem Thonballen ein Blatt ausschneidet, dieses über ein der Muffel in Form und Grösse gleichendes, etwas mit Fett bestrichenes Holzmodell (Stock) legt, an die Rückwand des Modelles ein zweites Thonblatt drückt und beide an den Berührungspunkten gut verbindet. Nach einigen Minuten schneidet man an den Seitenwänden und an der Rückwand die Zugöffnungen aus, nimmt die Muffel vom Modelle ab und brennt sie nach gehörigem Trocknen. Die Muffelblätter werden in hölzernen Rahmen gestrichen. Bei Feststellung der Dimensionen der Muffeltheile muss auf deren Schwinden im Feuer gerechnet werden. Von den Dimensionen der Muffeln war bei den Muffelöfen (S. 50) die Rede.

B. Probirgefässe aus Kalk, Thonerde oder Kohle.

Anwendung solcher Gefässe.

42. Allgemeines. Zur Behandlung von Substanzen in den allerhöchsten Temperaturen, in welchen feuerfeste Thongefässe nicht mehr aushalten, wendet man Gefässe aus den bezeichneten Substanzen an.

Kalktiegel.

1) Kalktiegel.[1]) Aus einem Stücke gut gebrannten, etwas hydraulischen Kalkes schneidet man ein Prisma von 7—10 cm Länge und Breite und 12—15 cm Höhe, rundet die Kanten ab und bohrt eine behufige Vertiefung von 2—3 cm Weite bei 3—3.6 cm Wandstärke und 5—7 cm Bodendicke aus. Solche Gefässe wendet Deville zum Platinschmelzen in seinem Gebläseofen (S. 77) an. — Forbes presst in feuerfeste Thontiegel Russ, schneidet diesen bis auf einen etwa 12 mm starken Mantel aus, glättet die Innenfläche mit einem Glasstabe, füllt den Hohlraum mit Aetzkalk aus, stampft diesen fest und schneidet in dem Kalk den Schmelzraum aus.

Magnesiatiegel.

2) Magnesiatiegel.[2]) Lassen sich in gleicher Weise wie Kalktiegel aus gebrannter Magnesia herstellen. Die magnesiareichen Specksteintiegel[3]) aus Göpfersgrün eignen sich, allmählich erhitzt, zu allen

1) Dingl. 183, 383. 2) Illustr. Gew.-Ztg. 1865, S. 238. 3) Polyt. Centr. 1862, S. 282.

Schmelzarbeiten, sind unschmelzbar, werden von Alkalien wenig angegriffen und brennen sich härter.

Thonerdetiegel.

3) Thonerdetiegel. Ein Gemenge aus gleichen Theilen Thonerde und Marmor wird bei sehr hoher Temperatur geglüht, 1 Theil davon mit 1 Thl. geglühter Thonerde und 1 Thl. gelatinöser, durch Ammoniak aus Alaunlösung gefällter Thonerde vermengt und daraus Tiegel geformt. Einmal gebrannt, vertragen solche Tiegel nach Deville jeden Temperaturwechsel und die Berührung mit jedem Stoffe. Statt der Thonerde verwendet man auch Bauxit [1]) oder ein Gemenge von Thonerde und Magnesia (Spinelltiegel). [2])

Kohlentiegel.

4) Kohlentiegel, Kohlen- und Cokeskapellen. Man verwendet derartige Gefässe

a) als sehr feuerfest (Kohlentiegel) und stellt sie dann in Gestalt etwa 10 cm hoher Cylinder aus Gasretortencokes auf der Drehbank her. Man setzt sie beim Gebrauche in einen feuerfesten Thontiegel, füllt den Zwischenraum mit scharf ausgeglühtem Thonerdepulver aus, setzt darauf einen Deckel aus Cokes und darüber einen Thondeckel. Auch wenn die Thonumhüllung wegschmilzt, so wird der Cokestiegel doch durch die Thonerde geschützt;

b) als die reducirende Wirkung befördernd (Kohlen- und Cokeskapellen). Man schneidet entweder aus einem dichten Stück Holzkohle ein etwa 2.5 cm hohes und 4 cm starkes Prisma und höhlt in diesem ein halbkugelförmiges Loch von etwa 1.2 cm Tiefe aus (Kohlenkapellen), oder zerreibt möglichst aschenarme Cokes zu feinem Pulver, siebt und trägt das Siebfeine so lange unter stetem Rühren in flüssiggemachtes Schwarzpech, bis eine steife und davon gesättigte Masse entsteht. Diese zerreibt man nach dem Kaltwerden, mengt noch Cokespulver (im Ganzen auf 1 Thl. Pech etwa 4 Thle. Cokes) darunter, lässt das Gemenge noch mehrere mal durch ein Haarsieb laufen, bringt das Siebfeine abermals zum Erweichen und schlägt aus der Masse in einer vorher erwärmten Capellenform (Taf. VI, Fig. 97) aus Messing oder Eisen Kapellen (Taf. VI, Fig. 98) von etwa 2.5 cm Höhe, 3.7 cm oberem und 3 cm unterem Durchmesser. Die Kapellen werden in einem bedeckten Thontiegel allmählich so stark erhitzt, dass das Pech verkohlt, und wenn keine brennenden Gase sich mehr entwickeln, wird der bedeckte Tiegel erkalten gelassen. Die Cokeskapellen müssen klingen und blasenfrei sein. Solche Kapellen, bei der Kobalt- und Nickelprobe früher zum Desarseniciren der Kobalt- und Nickelkönige benutzt, werden jetzt nur selten angewandt, indem man diese Könige einfacher zwischen Kohlenstaub in einem kleinen Thontiegel ausglüht.

Die mit Kohle ausgefütterten Eisentuten (S. 96) gehören auch hierher.

---

1) Kerl, Thonwaarenindustrie, S. 526. Hanatsch, über Bauxite und ihre Verarbeitung. Breslau 1880. Ueber Bauxit: Dingl. 184, 329; 198, 156; 203, 479; 210, 109. B. u. h. Ztg. 1878, S. 52, 196, 208, 328, 367; 1879, S. 188, 251. Bauxitfabrikate liefern u. a. die Kulmizer Chamottefabriken bei Saarau. 2) Dingl. 179, 192.

C. Probirgefässe aus Eisen.

Anwendung.

43. Allgemeines. Aus Gusseisen oder Schmiedeeisen gefertigte Gefässe kommen nur in einzelnen besonderen Fällen zur Anwendung, unter anderm:

Eisentiegel.

1) als Schmelzgefässe bei Bleiproben in Gestalt

a) von flachen schmiedeeisernen Schalen, welche mit sehr reinem Bleiglanz gefüllt und mit einer Eisenplatte bedeckt, in einer Schmiedeesse erhitzt werden (England);

b) von schmiedeeisernen Tiegeln[1] (Taf. VI, Fig. 91, 92) mit oder ohne Ausguss, von 8—12 cm Höhe, 5—8 cm Weite und 10—12 mm Wandstärke. Eine Platte von der eben angegebenen Dicke wird zusammengebogen, die aneinandergepassten Ränder gut zusammengeschweisst und ein 2—3 cm dicker Boden ebenfalls sorgfältig eingeschweisst. Dann erhält der Tiegel über einem Dorn mittelst leichter Hammerschläge seine richtige Gestalt. Zuweilen giebt man dem Tiegel einen zugespitzten Fuss, damit er im Ofen zwischen Cokesstücken fester steht. Durch theilweises Ausbohren eines abgestumpften Kegels von Schmiedeeisen lässt sich auch ein solcher Tiegel anfertigen.

Die Tiegel halten bis 20 Schmelzungen und mehr aus und man reinigt sie innen von Rost durch vorheriges Einschmelzen eines Gemenges von Soda und Borax.

Die schmiedeeisernen Tiegel werden zuweilen durch billigere gusseiserne von gleicher Grösse ersetzt.

Röhren.

2) Als Röhren und Retorten, z. B. bei Quecksilberproben.

Muffeln.

3) Als gusseiserne Muffeln (S. 55).

D. Probirgefässe aus Knochenmehl, Aescher u. s. w. (Kapellen).

Zweck der Kapellen.

44. Allgemeines. Hierher gehören die Kapellen (von coupes, flache Schalen), kleine Gefässe (Fig. 39) mit mehr oder weniger halbkugelförmiger Austiefung, in welchen man oxydirende Schmelzungen (Abtreiben von Gold- und Silberlegirungen mit Blei, Gaarmachen) vornimmt, wobei die gebildeten Oxyde von der porösen Kapellenmasse aufgesogen werden müssen, ohne sich chemisch damit zu verbinden. Aus diesem Grunde kommen Thongefässe nur selten in Anwendung.

Fig. 39.

Eigenschaften guter Kapellen.

Gute Kapellen besitzen bei weisser Farbe neben hinreichender Festigkeit die erforderliche Porosität (sie dürfen mit der Kluft angefasst nicht zerbröckeln, müssen sich aber mit den Fingern zerdrücken lassen), verändern sich in angehender Weissglühhitze nicht merklich, werden nicht rissig, entwickeln keine Gase und gehen mit den darin erzeugten Metalloxyden keine chemischen Verbindungen ein. Alle Kapellen saugen neben den Metalloxyden auch mehr oder weniger Silber und Gold ein (Metallverlust durch Kapellenzug) und zwar um so mehr, je

1) Bezugsquelle: Pellers und Reuleaux zu Ehrenfeld bei Cöln.

poröser die Kapellen sind.[1]) Aber auch zu dichte Kapellen sind unvortheilhaft, sie reissen leichter, wegen längerer Dauer des bei höherer Temperatur durchzuführenden Abtreibens wird die Silberverflüchtigung grösser und es bildet sich Bleiglas in der Spur. Eine zu grosse Porosität schadet indess mehr, als eine zu grosse Dichtigkeit.

Als Materialien für die Kapellen haben sich brauchbar erwiesen:

Material zu Kapellen.

1) Knochenmehl (Beinasche, Knochenasche). Knochen, am besten Schafs- und Pferdeknochen, werden in einem Flammofen, Stubenofen, unter der Muffel u. s. w. völlig weiss gebrannt, nachdem sie vorher zur Ausziehung der leimgebenden Bestandtheile mehrmals mit Wasser ausgekocht worden. Zeigen die Knochen nach dem ersten Brennen noch dunkle Partien, so zerschlägt man sie und wiederholt das Brennen nochmals, ohne aber eine bis zum Fritten derselben gehende Hitze zu geben.

Die weissen Knochen werden in einem Mörser, unter Pochstempeln u. s. w. zerkleint, durch ein Haarsieb geschlagen und das Siebfeine (Knochenmehl, Beinasche), im Korne am besten grobem Weizenmehle gleich, entweder gleich als Hauptmaterial zu Kapellen verwandt oder (z. B. für Münzkapellen) vorher nochmals zur Abscheidung löslicher Bestandtheile (kohlensaures, schwefelsaures, salzsaures und phosphorsaures Natron) einigemal mit kochendem Flusswasser in einer Bütte umgerührt, klären gelassen, das klare, mit salpetersaurem Silberoxyd keine Reaction mehr gebende Wasser durch einen Hahn abgelassen, der Rückstand getrocknet und abermals gesiebt.

Als Decke für das grobe Knochenmehl bedarf man noch eines feineren Präparates, der Kläre, welche dadurch erhalten wird, dass man ersteres in einer Bütte mit Wasser aufrührt, wobei etwa noch vorhandene Fetttheile (Mark) oben aufgehen und so lange abgeschäumt werden, bis sie sich nicht wieder zeigen, dann nochmals tüchtig umrührt, etwa 5 Min. ruhig stehen lässt, nach dem Absetzen des Gröberen die Trübe durch ein feines Haarsieb oder Leinwand in ein Fass schlägt und sich hier einige Tage setzen lässt. Hierauf zieht man das klare Wasser durch Zapflöcher nach und nach ab, lässt die Kläre im Fasse eintrocknen und macht sie bei Stubenofenwärme völlig trocken.

Zusammensetzung des Knochenmehles.

Das Knochenmehl besteht im Wesentlichen aus phosphorsaurem Kalke und einigen Procenten kohlensaurer Kalkerde und wohl Aetzkalk. Berzelius fand in gebrannten Ochsenknochen auf 57 Kalkphosphat 3.8 Kalkcarbonat, Barros in Schafsknochen resp. 80.0 und 19.3 Proc. Nach Heintz[2]) haben rohe Knochen folgende Zusammensetzung:

	Ochsenkn.	Schafskn.
Phosphorsaurer Kalk	58.30	62.70
Kohlensaurer Kalk	7.07	7.00
Phosphorsaure Magnesia	2.09	1.59
Kalkerde	1.96	2.17
Organisches	30.58	26.54

Auf 100 Thle. der feuerfesten Bestandtheile berechnet:

	Ochsenkn.	Schafskn.
Phosphorsaurer Kalk	83.07	84.39
Kohlensaurer Kalk	10.07	9.42
Fluorcalcium	3.88	4.05
Phosphorsaure Magnesia	2.98	2.15.

1) Klasek, in Oest. Ztschr. 1857, S. 379. 2) Erdm. J. f. pr. Chem., Bd. 48, S. 24.

Nach Lehmann haben die unorganischen Theile der Thierknochen durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

Phosphorsaure Kalkerde	57
Kohlensaure „	8
Fluorcalcium	1
Phosphorsaure Magnesia	1
Knorpel	33

Die unorganischen Theile des Knorpels enthalten nach Frommherz und Gugert:

Kohlensaures Natron	35.068
Schwefelsaures „	24.241
Chlornatrium	8.231
Phosphorsaures Natron	0.925
Schwefelsaures Kali	1.200
Kohlensauren Kalk	18.372
Phosphorsauren Kalk	4.056
Phosphorsaure Magnesia	6.908
Eisenoxyd und Verlust	0.999.

Da Buchenholzasche und auch Aescher die Wärme weniger leiten, als Beinasche, so versetzt man letztere wohl mit diesen Substanzen, wo dann die aus der Composition geschlagenen Kapellen weit mehr Hitze in sich aufnehmen, weit leichter an einem kälteren Punkte des Ofens ihren Inhalt im Treiben erhalten und meist einen höheren Gehalt liefern. Man setzt deshalb wohl Kapellen für Silberfeinproben aus gleichen Theilen Buchen- und Beinasche, solche für Goldproben aus 2 Thln. Buchen- und 1 Thl. Beinasche zusammen.

Zuweilen fügt man der Beinasche Kalkmergel oder Aetzkalk, seltener Thon, Schwerspath u. dergl. zu. Bei zu viel Mergel und Thon werden die Kapellen leicht zu dicht und rissig, bei zu viel Kalk zu porös.

Holzasche.

2) Ausgelaugte Holzasche. Dieselbe wird gesiebt, vollständig ausgelaugt, auch wohl geschlämmt, bei einem Rückhalte an kohligen Bestandtheilen zu Batzen geformt und diese bei Luftzutritt hinreichend geglüht. Wegen ihres grösseren Gehaltes an unlöslichen phosphorsauren Salzen zieht man die Buchenasche anderen Aschensorten vor. Die Holzasche hält, wie bemerkt, wegen ihrer geringeren Wärmeleitung die Hitze mehr zusammen, als Knochenasche, und erfrieren die Proben deshalb weniger leicht, als auf letzterer.

Die Zusammensetzung verschiedener Holzaschen ergiebt sich aus § 251.

Aescher.

3) Aescher, Seifensiederasche, der Rückstand von der Seifenbereitung, aus Aetzkalk, Kalk- und Talkerde gebunden an Kohlensäure, Phosphorsäure und Kieselsäure im Wesentlichen bestehend, aber je nach den verschiedenen Bezugsquellen von verschiedener Zusammensetzung und deshalb dem Knochenmehle nachstehend. Noch lösliche Bestandtheile müssen ausgelaugt und eingemengte kohlige Theile durch Ausglühen zuvor entfernt werden, weshalb man sich auch wohl des bereits im Treibherde benutzten, von Bleioxyd nicht durchdrungen gewesenen, am besten aus Buchenasche bereiteten Materiales bedient, welches frei von Kohle zu sein pflegt. Man wendet auch wohl Gemenge von Aescher und ausgelaugter Holzasche wegen der geringeren Wärme-

leitungsfähigkeit an, wo dann der Kapelleninhalt weniger leicht erstarrt (erfriert).

Eine Seifensiederasche von Heilbronn enthielt nach Herth[1]):

In Salzsäure löslich:

Kali	0.188
Natron	0.279
Schwefelsäure	0.456
Phosphorsäure	1.144
Eisenoxyd	2.186
Thonerde	3.075
Kalk	29.511
Magnesia	5.656
Kohlensäure	22.666
Kohle	4.570
	69.731.

In Wasser löslich:

Kali	0.056
Natron	0.648
Chlornatrium	0.151
Kohlens. Erden	0.724
Kieselsäure u. organ. Substanzen	0.359
	1.938.

In Salzsäure unlöslich . . . . 29.003.

Thon.

4) Thon. Hambly[2]) setzt Münzkapellen aus dem feuerbeständigen Thone von Glascote und 20 Proc. feinem Sande zusammen; ersterer enthält

Kieselsäure	50.68
Thonerde	32.59
Eisenoxydul	3.17
Manganoxydul	Spr.
Kalkerde	0.36
Magnesia	0.44
Kali	2.32
Wasser	9.69.

Diese Kapellen sollen hart, glatt und dicht sein und der Zerstörung durch Bleiglätte gut widerstehen.

Anfertigung der Kapellen.

Die Kapellen werden in einer Form entweder mit der Hand geschlagen oder mittelst einer Maschine gepresst. In ersterem Falle wird die Kapellenmasse mit soviel Wasser in einem Holztroge innig und gleichmässig angemengt, dass sie sich ballen lässt, ohne Feuchtigkeit in der Hand zurückzulassen. Man setzt zunächst die stählerne oder messingne Nonne *b* (Taf. VI, Fig. 97) auf die Hirnseite eines mit trockener Kapellenmasse bestreuten Holzklotzes mit ebener Oberfläche, drückt erstere mit dem Daumen voll Kapellenmaterial, schabt das Ueberstehende mit einem dünnen Messer über der Nonne glatt weg, streicht mit einem Messer eine dünne Lage trockener Kläre darüber, hält den metallenen Mönch *a* mit Vorsprung (Taf. VI, Fig. 97) senkrecht auf die Mitte der Masse, giebt mit einem hölzernen Schlägel einige kräftige Schläge darauf, zieht mit einer schwach drehenden Bewegung den Mönch heraus, dreht die Nonne auf dem Holzklotze mehrmals hin und

1) Erdm. J. f. prakt. Chem., Bd. 68, S. 51. 2) Ebend. Bd. 68, S. 122.

her und drückt mit den Fingern oder mit dem Ballen der Hand die Kapelle lose aus der Nonne heraus. Beim Herausnehmen des Mönches darf sich von der als Filter wirkenden Kläre nichts abblättern; dies geschieht leichter bei Mergel und Thon, als bei Knochen- und Holzasche. Bei zu dicker Klärelage hebt sich dieselbe demnächst mit dem Silberkorne und dieses erscheint mit Asche überzogen. Damit grössere Kapellen beim Ausheben aus der Nonne nicht zerbröckeln, so geschieht das Empordrücken wohl auf einem beweglichen messingenen Bodenstücke.

Zur Erzielung gleichmässiger Kapellen auf die angegebene Weise bedarf es längerer Uebung. Auf deren Dichtigkeit ist ausser dem Korne des Materiales (S. 104) von wesentlichem Einflusse der Grad seiner Feuchtigkeit, die Anzahl und Stärke der Schläge, sowie die Stärke des Fingerdruckes beim Füllen der Nonne.

Anfertigung der Kapellen mittelst Presse.

Man erzielt gleichförmigere Resultate, wenn man das Eintreiben des Mönches in die Nonne statt durch Hammerschläge durch eine Pressvorrichtung (K a p e l l e n p r e s s e) geschehen lässt. Eine solche hat im metallurgischen Laboratorium zu C l a u s t h a l nachstehende Einrichtung (Taf. VI, Fig. 99—102):

a gusseisernes Gerüst, in einem Stücke gegossen. *b* Backen, an das Gerüst angeschroben, zwischen denen sich mittelst Schraube *c* und Hebelarmes *d* mit Gegengewicht der Stempel *e* vertical auf und nieder bewegt. Das Ende des Stempels *e* dreht sich bei *f* unter der aufgeschrobenen Platte *g*. *h* messingner Mönch, in den Stempel *e* eingesteckt und mit etwas Kreide gedichtet. *i* messingne Nonne, welche in den Ausschnitt der am Gerüste *a* angegossenen Erhöhung *k* eingeschoben wird, nachdem sie auf dem Brette *l* mit Kapellenmasse gefüllt. Durch kräftiges Anziehen des Hebelarmes wird der Mönch *h* in die Kapellenmasse eingedrückt, dann wieder gehoben, die Nonne vorgezogen und die Kapelle durch Aufdrücken der ersteren auf das Brett *l* ausgehoben. Die ganze Vorrichtung ist auf einem gut befestigten Holzklotze *m* aufgeschoben, vor welchem der Arbeiter sitzt. — Noch bequemer ist eine andere Pressenconstruction[1]), bei welcher die fertige Kapelle mittelst Tritthebels aus der Form emporgehoben wird.

Trocknen der Kapellen.

Die Kapellen werden auf Brettern pyramidal aufgestellt und zum langsamen Trocknen am besten mehrere Monate lang in der Nähe des Stubenofens getrocknet. Vor dem demnächstigen Gebrauche werden sie im Muffelofen bei allmählich steigender Hitze erst stark ausgeglüht (a b g e ä t h m e t). Erhalten sie dabei Risse, so kann dies herrühren von noch anwesender Feuchtigkeit und zu raschem Erhitzen oder zu grosser Dichtigkeit, auch wohl von einem Rückhalt an organischen Stoffen, wenn die Knochen u. s. w. schlecht gebrannt worden. Abgeäthmete und wieder kalt gewordene Kapellen eignen sich wegen ihrer Lockerheit nicht weiter zum Gebrauche.

Grösse der Kapellen.

Zur Beschleunigung des Abtreibens durch unbehinderteren Luftzutritt giebt man den Kapellen mehr Weite, als Höhe. Erstere richtet sich nach der Menge der aufzunehmenden Legirung und man nimmt

1) B. u. h. Ztg. 1868, S. 154, Taf. 4, Fig. 17 u. 18.

dabei die Erfahrung zum Anhalten, dass gute Kapellen wenigstens ein ihnen gleiches Gewicht Blei, in Glätte verwandelt, aufnehmen können. Sollte eine zu kleine Kapelle ohne zuvor stattgehabten Metallblick mit Glätte bereits gesättigt sein, so kann man dieselbe auf den Boden einer anderen umgekippten Kapelle stellen, welche letztere dann die folgende Glätte noch einsaugt. Zu flache Kapellen geben grössere Silberverluste wegen stärkerer Einwirkung der Zugluft.

Beispiele. Folgende Beispiele ergeben die Dimensionen von Kapellen für verschiedene Zwecke:

Oberharzer grosse Erzkapellen[1]) für mit 6—8 Probircentnern à 5 g Kornblei angesottene Proben: äusserer Durchmesser oben 37, unten 31, lichte Weite 27, ganze Höhe 19, Vertiefung 12 mm; kleine Erzkapellen für Bleikönige von 1 Ctr. Erz von der Potaschenprobe (3—4 g schwer): äusserer Durchmesser oben 22, unten 19, lichte Weite 15, ganze Höhe 12, Vertiefung 7 mm; Münzkapellen: äusserer Durchmesser oben 26, unten 22, lichte Weite 21, ganze Höhe 14, Vertiefung 8 mm. Sämmtliche Kapellen bestehen aus Knochenmehl.

Freiberger Erzkapellen[2]) — aus 3 Vol. Aescher, 1 Vol. schon gebrauchter Kapellenmasse, $^1/_2$ Vol. Kalk und $^1/_{10}$ Vol. Knochenmehl oder 3 Vol. Aescher und 1 Knochenmehl — bei Anwendung von 8—25 Probircentnern à 3.75 g Kornblei zum Ansieden: äusserer Durchmesser oben 35, lichter Durchmesser 24—25, ganze Höhe 18, Vertiefung 10—12 mm; Feinkapellen, aus 2 Vol. Knochenmehl und 3 Vol. Aescher: äusserer Durchmesser oben 26, unten 18, lichter Durchmesser 18, ganze Höhe 14 mm; Werkbleikapellen: äusserer Durchmesser oben 49, unten 39, lichte Weite 37, ganze Höhe 23, Vertiefung 17 mm; Amalgamirsilberkapellen, früher zum Abtreiben des kupferhaltigen Amalgamirsilbers mit viel Blei angewandt: äusserer Durchmesser oben 28, unten 26, lichte Weite 22, Vertiefung 6, ganze Höhe 12—14 mm.

Arany-Idka, Kapellen aus Knochenmehl allein oder mit $^1/_8$ Holzasche auf $^1/_2$ Ctr. à 10 g: äusserer Durchmesser oben 39, unten 29, lichte Weite 29, ganze Höhe 21, Vertiefung 11 mm.

Přibram: Kapellen aus 2 Vol. Knochenasche und 1 Vol. Aescher mit ganz dünnem Lehmwasser angemacht, wiegen für Silbererzproben bei 5 g Einwage im abgeäthmeten Zustande etwa 18 g und nehmen bis 20 g Werkblei auf.

---

1) Auf den Oberharzer Hütten erfolgen aus 50 kg Knochen, welche an Kaufgeld $1^1/_2$ bis 3 ℳ, zu brennen 13 Pf. und zu pochen 27 Pf. kosten, an 1600 grosse Erzkapellen; man schlägt in 1 Stunde etwa 100 kleine und 50 grosse Erzkapellen und wurden pro 100 Stück zu schlagen resp. 19 und 25 Pf. bezahlt.

2) Ernst Hofmann im Oberhüttenamtsgebäude zu Freiberg liefert Kapellen in 2 Grössen pro 100 Stück zu 2 Mark 20 Pf.

2. Capitel.

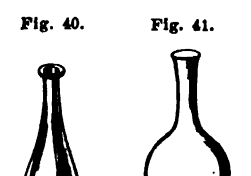
Apparate und Gefässe für nasse Proben.

Gefässe für nasse Proben überhaupt.

45. Allgemeines. Bei Ausführung

1) gewichtsanalytischer Proben bedarf man:

a) Gefässe und Utensilien von Glas [1], als: Digerirgläser, Kolben oder Kochflaschen, möglichst dünnwandig, entweder conisch mit geraden Wänden (Fig. 40), wenn es auf möglichst vollständige Entfernung fester Substanzen aus denselben ankommt, oder Bauchkolben (Fig. 41), wenn mehr oder weniger Rückstand in denselben bleiben kann und durch Auswaschen desselben nur das Lösliche gewonnen werden soll. — Kolben für Goldproben haben einen langen Hals und müssen gut gekühlt sein. Der Hals verläuft sich bei Röllchenproben in den Bauch (Taf. VI, Fig. 108), oder es sitzt bei Güldischproben, bei welchen staubförmiges Gold erfolgt, auf dem Bauche ein enger cylindrischer Hals [2]), welcher ein bequemeres Abziehen des mit Wasser gefüllten Kölbchens wegen weniger leichten Eindringens von Luft gestattet (Braubacher Hütte). — Kolben mit Kautschukventil zum Lösen bei Luftabschluss (S. 37) haben zwei durch eine Glasröhre verbundene Stöpsel *b* und *c* (Taf. VI, Fig. 103), auf deren oberem mittelst zweier Nadeln ein Kautschukplättchen *a* befestigt ist. Während des Kochens hebt sich dasselbe und lässt Dämpfe unter sich hin entweichen; beim Aufhören des Kochens und Abkühlen des Kolbens legt sich das Plättchen dicht auf die Oeffnung des Stöpsels. Man bringt auch wohl *a* direct auf einer Oeffnung des Stöpsels *c* an. — Bei einer anderen Construction (Fig. 42) ist der Kolben *a* mit Kautschukstöpsel *b* geschlossen, darin eine Glasröhre mit bei *f* geschlitztem Kautschukrohre *c d*, dessen oberes Ende durch ein Stückchen Glasstab *e* geschlossen ist. Die Dämpfe treten aus *a* durch *f* aus, der Spalt schliesst sich aber, sobald das Erhitzen von *a* unterbrochen wird. Man darf den Kolben nach dem Abnehmen vom Feuer nicht äusserlich durch Wasser kühlen, weil sonst momentan durch Verdichtung des Wasserdampfes ein luftverdünnter Raum entstehen, ein dünner Kolben durch den Luftdruck zusammengedrückt und Flüssigkeit und Glassplitter gewaltsam umhergeworfen werden. —


Fig. 40. Fig. 41.

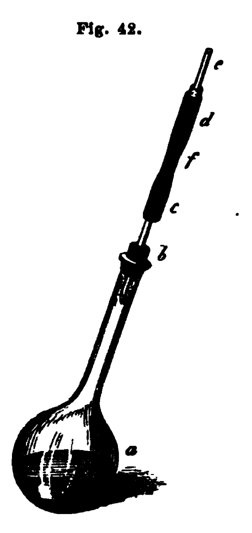
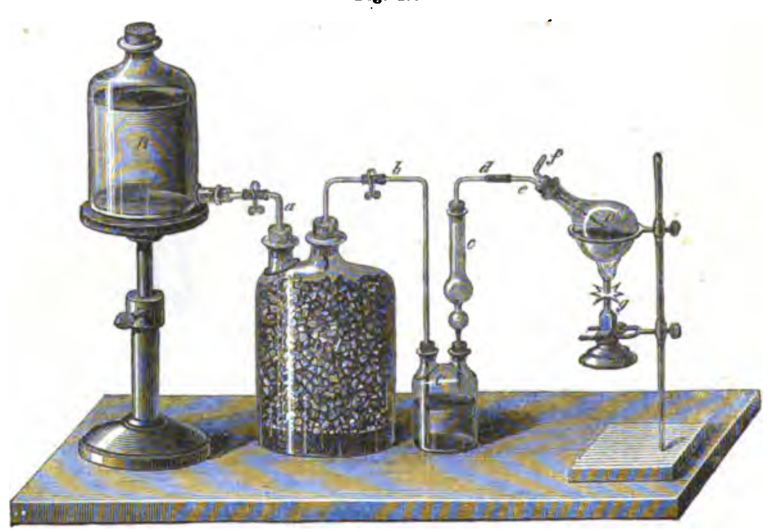


Fig. 42.

1) Sämmtliche Glas- und Porzellangeräthe sind u. A. zu beziehen von den Firmen: Rohrbeck, Quilitz & Co., Gresser & Co. und Muencke in Berlin, Nöllner in Darmstadt; Porzellangefässe aus der Königl. Porzellanmanufactur in Charlottenburg. — Ueber die Gestalt und den Gebrauch der Geräthe (nebst Abbildungen) s. Arendt, Technik der Experimentalchemie, 1880, Bd. 1. Leipzig. 2) Zu beziehen von Marquardt in Bonn.

Für gleichen Zweck ist ein Apparat von Stock[1]) angegeben. Fresenius hat zum Lösen von Substanzen im Kohlensäurestrome, damit sich z. B. Eisenoxydul nicht in Eisenoxyd umwandelt (S. 40), folgenden Apparat (Fig. 43) construirt: *A* Flasche mit 2 Hälsen, auf deren Boden sich eine 39—52 mm hohe Schicht von Holzkohlen oder Cokesstückchen


Fig. 43.



befindet, während der übrige Raum mit Marmorfragmenten angefüllt ist. *B* Flasche mit Tubulus, mit Salzsäure gefüllt, welche beim Oeffnen des auf dem Rohre *a* befindlichen Quetschhahnes in die Flasche *A* fliesst und Kohlensäure entwickelt. Diese entweicht durch das Rohr *b*, wird in einem Gefässe *C* in doppelt kohlensaurem Natron gewaschen, in dem Rohre *c* durch Baumwolle getrocknet, dann durch *d* und *e* in die Kochflasche *D* geführt, aus welcher Kohlensäure und Wasserdämpfe durch *f* entweichen. Bei geöffnetem Quetschhahne *b* tritt Kohlensäure in *D*, bei geschlossenem Quetschhahne treibt die in *A* entwickelte Kohlensäure die Säure nach *B* zurück, so dass dadurch die Kohlensäureentwickelung unterbrochen wird. — Trichter[2]), deren richtige Gestalt (S. 41) bei Anwendung eines guten Filtrirpapieres (S. 42) das Filtriren sehr beschleunigt. — Bechergläser[3]) (Taf. VI, Fig. 106 d). — Uhrgläser. — Spritzflasche (Taf. VI, Fig. 105): *a* Kolben mit Wasser, welches beim Einblasen von Luft durch *b* durch die mit Kautschukschlauch *c* versehene Röhre *d* ausgetrieben wird und bei *e* in dünnem Strahle ausströmt. *f* Kautschukröhren, um die Spitze *e* nach allen Seiten hin richten zu können. — Rührstäbe. — Retorten, Vorlagen, Röhren. — Schwefelwasserstoffapparat[4]) (Taf. VI, Fig. 106): *a* Flasche zur Aufnahme von Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure,

---

1) Dingl. 233, 228. 2) Es liefert u. a. A. Oppermann zu Hohenbüchen bei Delligsen im Braunschweigischen richtig gearbeitete Trichter. 3) Bechergläser kann man direct oder an einem mattgeschliffenen Ringe mit Faberschen Fettfarbstiften zeichnen. 4) Schwefelwasserstoffapparate in Fresenius' Ztschr. 7, 92; 8, 739; 20, 405. Aufbewahren von Schwefelwasserstoffwasser obend. 8, 113.

welche letztere durch das Trichterrohr *b* eingegossen wird. *c* Waschgefäss mit Wasser. *d* Fällungsgefäss, u. s. w.

Ein häufig angewandter Apparat ist der Kipp'sche (Fig. 44): *C* Glaskugel zur Aufnahme von verdünnter Schwefelsäure aus dem Trichterrohre *e*, welche durch den Ansatz *b* in die untere Kugel *A* fliesst, neben dem Ansatze empor in die Kugel *B* tritt und hier mit Schwefeleisen oder Schwefelcalcium [1]) in Berührung kommt. Das dabei entwickelte Schwefelwasserstoffgas entweicht durch das Hahnrohr *d* im Tubulus *c*, durch welchen das Schwefeleisen eingebracht wird. *a* Tubulus zum Auslassen der in *A* gebildeten Eisenvitriollösung. — Zur Entwickelung starker Gasströme kann folgender Apparat von Debray (Fig. 45) dienen: *A* hochgestelltes Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure, welche, in das Gefäss *B* tretend, mit Schwefeleisen *c* zusammenkommt und Schwefelwasserstoff entwickelt, den man bei geöffnetem Quetschhahne *d e* nach dem Waschgefässe *C* und durch die Röhre *f* abführt. Soll der Apparat ausser Thätigkeit gesetzt werden, so schliesst man den Hahn *d e*, wo dann das in *B* befindliche Gas die Schwefelsäure nach *A* zurückdrängt, so dass die Säure ausser Contact mit dem Schwefeleisen

Fig. 44.

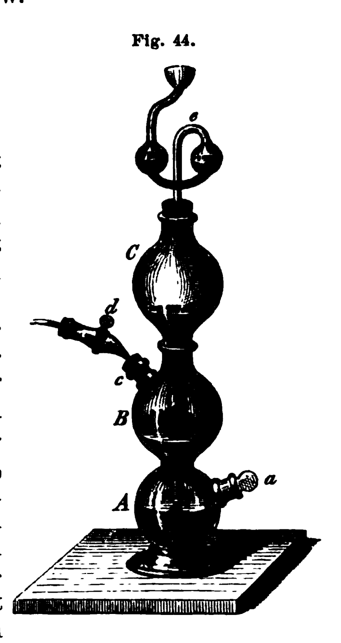
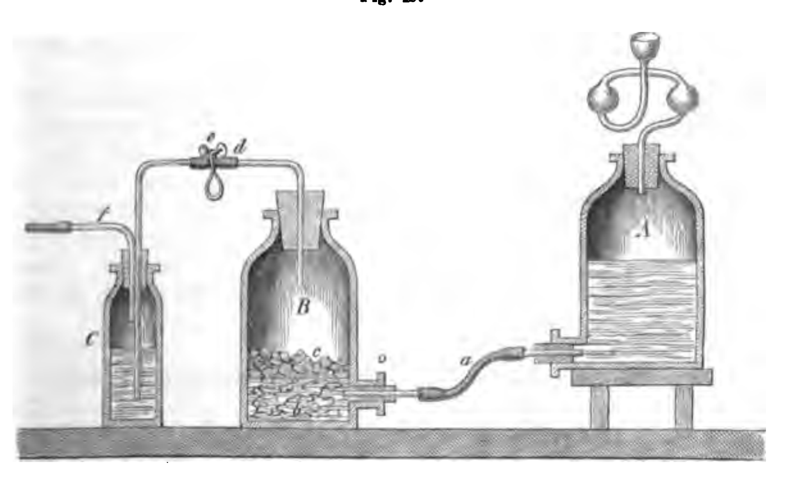


Fig. 45.



kommt. Letzteres liegt höher als die Mündung des Tubulus *o* auf einer Schicht von Glassplittern *b*. — Ein kleiner bequemer Apparat ist von

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 215.

Kähler[1]) nach Art der Döbereiner'schen Wasserstoffgasfeuerzeuge construirt.

b) Gefässe von Porzellan, als: Tiegel, Reibschalen und Abdampfschalen.

c) Gefässe (Tiegel, Schalen) aus Platin und Silber. Platingefässe[2]) dürfen nicht angewandt werden zum Schmelzen von das Metall angreifenden Aetzalkalien, salpetersauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden, Schwefelmetallen mit alkalischer Base, leicht schmelzbaren Metallen (Sn, Pb, Zn) und manchen Nichtmetallen (P, Se), sowie von Oxyden schwerer Metalle, welche in der Hitze Sauerstoff abgeben (Pb O und Bi O). Bei Anwendung der Gefässe für nasse Operationen sind Mischungen zu vermeiden, aus denen sich Chlor entwickeln kann. Die Gefässe müssen nach jedesmaligem Gebrauche gereinigt werden durch Behandeln mit Salz- oder Salpetersäure oder durch schmelzendes saures schwefelsaures Kali, worauf man die Gefässe aussen und innen mit etwas Seesand mittelst des Fingers abscheuert. Silbertiegel, hauptsächlich beim Schmelzen von Alkalien zu verwenden, dürfen keiner zu hohen Temperatur ausgesetzt werden.

Gefässe für colorimetr. Proben.

2) Gefässe bei colorimetrischen Proben (ausser den unter 1) aufgeführten), hauptsächlich zur Vergleichung der gefärbten Probenlösungen mit Musterflüssigkeiten in Röhren von bestimmtem Durchmesser oder in oblongen Gläsern (Taf. VI, Fig. 107), welche ungefärbt sein und gleiche Grösse, Form und Wandstärke haben müssen. Man setzt dieselben wohl aus Spiegelglasplatten zusammen und vereinigt diese durch Anschmelzen oder Zusammenkitten; ferner Messgefässe in Gestalt von Porzellangemässen mit bestimmtem Inhalte (16, 8, 4, 2, 1, 1/2 Unzen à 30 g Wasser fassend) oder von in Cubikcentimeter eingetheilten Glascylindern (Taf. VI, Fig. 110). — Für einige Proben bedient man sich besonderer Apparate (Colorimeter)[3]).

Gefässe für volumetr. Proben.

3) Für volumetrische Proben[4]) braucht man (ausser unter 1) aufgeführten Gefässen) hauptsächlich:

a) Stöpselmessflaschen (Fig. 46) mit eingeriebenem Stöpsel, bis zu einer Marke am Halse in 1, 1/2, 1/4 l und weniger (200, 100 u. s. w. ccm) eingetheilt. Der Literkolben[5]) (Taf. VI, Fig. 109) fasst 1000 ccm oder 1000 g Wasser, bei einer Temperatur von 17.5° C. im lufterfüllten Raume gewogen. Bequemer zu halten sind cylindrische Flaschen mit cylindrischem Halse, in welchem der Stöpsel gut schliesst (Fig. 47). Man füllt den Kolben beim Messen so weit an, dass der untere Rand der dunklen Zone der Concavität (Meniskus) mit der Marke

---

1) Chemik.-Ztg. 1880, Nr. 38 (Kähler in Berlin, Wilhelmstr. 50). 2) Platingefässe sind u. a. zu beziehen von Sy & Wagner in Berlin, Heräus in Hanau und Hector Rössler in Frankfurt a. M. Einwirkung der Leuchtgasflamme auf Platingefässe in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1394. 3) Müller, das Complementaircolorimeter, Chemnitz 1854. Bergwerksfr. 17, 406; 18, 18, 101, 117. Erdm. J. f. prakt. Chem. 60, 474. Wolff's Colorimeter in Chemiker-Ztg. 1879, Nr. 17. König's Chromometer in B. u. h. Ztg. 1879, S. 97. Bayley's Reflectionscuprimeter in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, Nr. 13 u. Fresen. Ztschr. 1880, S. 470. 4) Sehr genau getheilte maassanalytische Geräthschaften (Büretten, Pipetten u. s. w.) liefern u. A. Florenz Müller in Berlin, Leipzigerstr. Nr. 22; Actienges. zur Fabrikation meteorol. Instrumente u. Glaspräcisions-Apparate (vormals Greiner jun. & Geissler) in Berlin, Markgrafenstr. 87; Ch. Fr. Geissler & Sohn in Berlin; Mechaniker Talg ebend., Zimmerstr. 5. — Billiger sind die nicht für grosse Genauigkeit bestimmten Geräthschaften von Gruner und Friederichs in Gross-Stürtzerbach, Thüringen. Graduirte Glascylinder mit eingebrannter rother Emaille in den Theilstrichen liefert Stender in Lamspringe, Hannover (Chemiker-Ztg. 1879, Nr. 17). — Messgefässe und ihre Prüfung in Muspratt's Chem. 7, 169. 5) Verhalten des Liters zum Kilogramm in Chemiker-Ztg. 1879, Nr. 47.

zusammenfällt. Man prüft den Literkolben dadurch auf seine Richtigkeit, dass man denselben völlig trocken auf der Wage tarirt, dann mit Wasser von 17.5° C. (nach Anderen von 16°) bis zur Marke füllt, den Theil über der Marke gut abtrocknet und den Kolben wieder wägt. Der Kolben ist für jede Verwendung genau genug, wenn die Differenz des Wassergewichtes nicht mehr als 0.1 g nach der einen oder anderen Seite des kg beträgt, doch kommen häufig Differenzen von 1 g und darüber vor. Bei 1 g Differenz ist der Kolben noch brauchbar.

Misch-cylinder.

b) Mischcylinder mit Stöpsel (Fig. 46) oder ohne Stöpsel (Taf. VI, Fig. 110) von 1 und 2 l Inhalt, in ccm getheilt, um Abmessungen oder Verdünnungen oder ein Mischen von Flüssigkeiten in bestimmten Verhältnissen vorzunehmen.

Fig. 46. Fig. 47.



Büretten.

c) Büretten[1]), und zwar in Gestalt der Geissler'schen Stopfbürette (Taf. VI, Fig. 111), bei welcher der Abfluss der Flüssigkeit durch Heben und Senken des Glasstopfens *a* in dem Korke *b* regulirt

1) König's Ventilbürette in Dingl. 217, 134. Kleinert's Chamäleonbürette in Fresen. Ztschr. 1878, S. 183. Heberbürette in Fresen. Ztschr. 1870, S. 129. Britton's Bürette in Deutsch. Industr.-Ztg. 1870, S. 397. — Bürettengraduirung, de Koninck in Revue univers. 1878, Tome III, No. 3.

werden kann, oder bequemer eine Glashahnbürette (Fig. 48), mit Hahn *a* und Glocke *b* zum Schutze gegen Staub, an letzterer Oeffnungen *c c'* zum Eintritte von Luft. Diese Büretten, sowie die Gay-Lussac'sche (Fig. 51) eignen sich für alle Normallösungen, während die einfachere Mohr'sche Quetschhahnbürette (Taf. VII, Fig. 135), mit Quetschhahn *b* an der Kautschukröhre *d* und mit der schräg abgeschnittenen ausgezogenen Glasröhre *c* z. B. nicht zur Anwendung von Chamäleonlösung geeignet ist, weil dieselbe in Berührung mit Kautschuk reducirt wird. Die Fig. 49 zeigt diese Bürette in grösserem Maassstabe, sowie Fig. 50 die Einrichtung des Quetschhahnes. Eine etwas andere Construction hat der Quetschhahn von Knies und Jüptner.[1]) Die Büretten werden beim Gebrauche in einem Stative[2]) vertical gestellt (Fig. 53), welches auf einer Porzellanfussplatte befestigt ist, um die Farbenveränderungen u. s. w. in dem darauf gestellten Glase mit der Probeflüssigkeit besser sehen zu können.

Fig. 48.

Fig. 49.

1) Oest. Ztschr. 1880, S. 34. 2) Bürettenstative in Dingl. 222, 465; 225, 84; 229, 366. Fresenius' Ztschr. 1877, S. 82, 228. Sehr gut eingerichtete Stative liefert u. a. die Firma Gebr. Muencke in Berlin.

Häufig hat man an einem Stative an zwei Armen einander gegenüber zwei Büretten, die eine zum Abmessen der Probeflüssigkeit, die andere für die Normallösung. Ein sehr sicheres genaues Ablesen gestattet Erdmann's Schwimmerbürette (Fig. 52) mit einem oben und unten geschlossenen schwimmenden Glascylinder, welcher um den weiten Theil eine deutliche ringförmige Marke *a* hat und derart im unteren Theile durch Quecksilber belastet ist, dass er in der die Bürette füllenden Flüssigkeit bis nahe an den Hals eintaucht. Beim Ablesen wird nicht das Niveau der Flüssigkeit, sondern die Stellung der Marke an dem mit dem Flüssigkeitsniveau ganz in gleicher Distanz bleibenden und sich senkenden Schwimmer beobachtet. — Hinsichtlich sicherer Regulirung des Ausflusses der Flüssigkeit wird Reischauer's Bürette [1]) sehr empfohlen, bei welcher das Messrohr auf einem feststehenden conischen Stopfen bewegt wird. Zweckmässig werden aus grösseren Reservoirflaschen (z. B. von 5 l Inhalt) die Titrirflüssigkeiten durch Heber mit Glas- oder Quetschhähnen in die tiefer stehenden Büretten abgelassen, wobei zur Vermeidung von Luftblasen in der Bürette die Flüssigkeit am besten von unten nach oben steigt, wie in Fig. 53, wo die Normallösung aus dem Vorrathsbehälter bei geöffnetem Quetschhahne *k* bei *g* in die Bürette tritt. Ist diese gefüllt, dann schliesst man *k* und kann die Flüssigkeit nach Oeffnung des Quetschhahnes *h* durch die Spitze *i* ausfliessen lassen. Die vor dem Vorrathbehälter stehenden kleinen, mit Kalilauge gefüllten Flaschen entziehen der eintretenden Luft ihre Kohlensäure, wenn diese für die Normallösung schädlich ist.

Fig. 50.

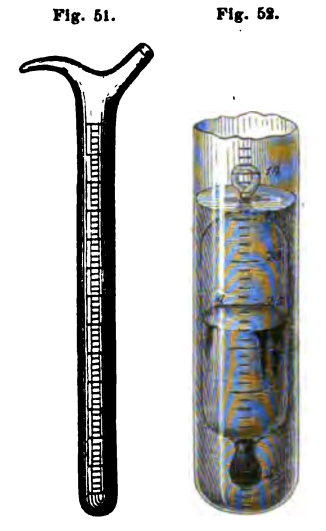


Fig. 51. Fig. 52.

Man prüft eine Bürette dadurch auf ihre Richtigkeit, dass man sie mit Wasser von 17.5 ° C. füllt, das Wasser in ein leichtes tarirtes Glas fliessen lässt, abstreicht und das abgeflossene Wasser wägt. Wiegen 10 ccm 9.99 g und kommen nur Differenzen von 0.01 g vor, so ist die Bürette für alle Zwecke anwendbar.

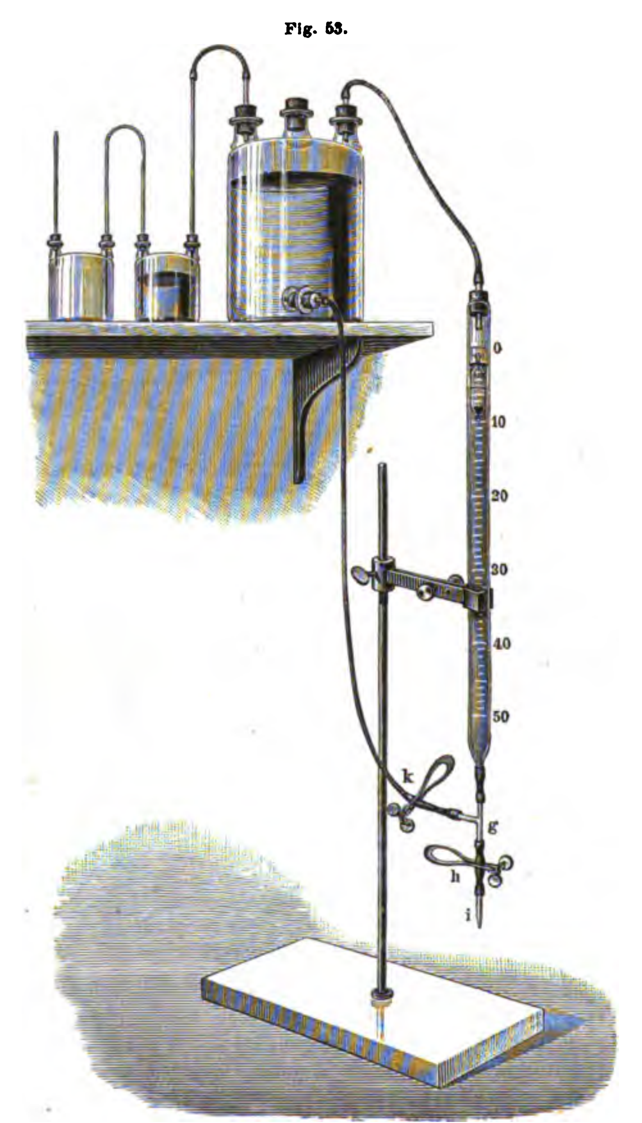
Pipetten.

d) Pipetten, zur Entnahme einer kleineren bestimmten Menge Flüssigkeit aus einer grösseren Menge durch Ansaugen dienend, entweder am Halse mit einer Marke *a* versehen, bis zu welcher gefüllt sie ein gewisses Volumen enthalten (Vollpipetten, Fig. 55—57 u. Taf. VIII, Fig. 157) oder ähnlich calibrirt, wie die Büretten (Messpipetten,

1) Muspratt's Chem. 7, 182.

Fig. 54 u. Taf. VI, Fig. 112) und dann in ganze, halbe oder zehntel ccm eingetheilt. Eine solche Messpipette von 50 ccm Inhalt und in einzelne

Fig. 53.



ccm getheilt hat z. B. 17 mm Durchmesser und 45 cm Länge, eine solche von 10 ccm Inhalt in $^1/_{10}$ ccm getheilt bei gleicher Länge etwa 8 mm Durchmesser. Vollpipetten für grössere Flüssigkeitsmengen haben an einer Stelle der Glasspindel eine kugelförmige (Fig. 55) oder birnenförmige Erweiterung (Fig. 56, 57). Stohmann's Heberpipette[1])

1) Muspratt's Chem. 7, 175.

dient zur Entnahme klarer Flüssigkeiten über Niederschlägen weg oder von giftigen, übelriechenden u. s. w. Flüssigkeiten. — Man saugt in Pipetten die Flüssigkeit entweder durch die Ausflussöffnung bis über die Marke oder taucht das Instrument bis über die Marke in eine Flüssigkeit ein

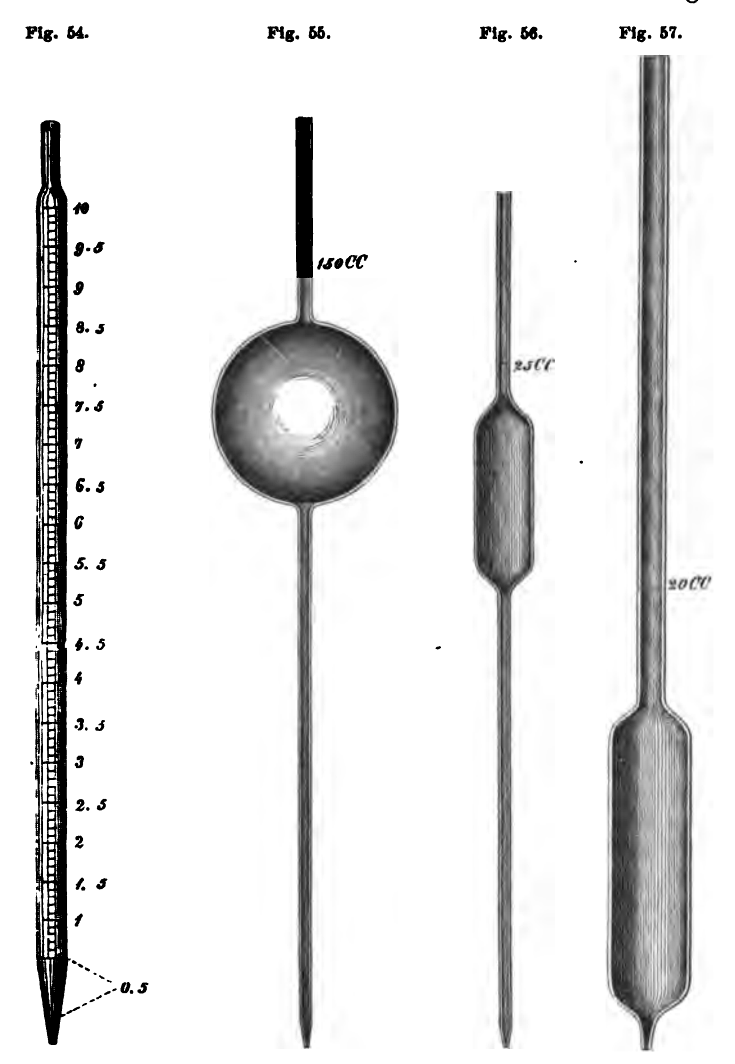


Fig. 54. Fig. 55. Fig. 56. Fig. 57.

(Taf. VIII, Fig. 157), verschliesst das obere zusammengezogene Ende mit dem Zeigefinger, lässt durch passendes Lüften desselben die Flüssigkeit bis zur Marke auslaufen und entleert dieselbe, nachdem der unten anhängende Tropfen abgestreift, ihres Inhaltes durch Wegnehmen des Fingers in ein behufiges Gefäss, an dessen nasse Wand zum möglichst vollständigen Auslaufen das Ende der Pipette gehalten wird (Pipettes à l'écoulement). Seltener lässt man, z. B. bei dem Gay-Lussac'schen Silberproben-

apparate (Taf. VIII, Fig. 161), den Inhalt der Pipette in einem zusammenhängenden Strahle auslaufen und zählt den in der unteren Oeffnung hängen bleibenden Tropfen nicht mit (Pipettes à l'écoulement libre). Die Ungenauigkeiten, welche durch ein mehr oder weniger vollständiges Auslaufen der Bürette entstehen können, sind dadurch auf ein Minimum zu bringen, dass man die Flüssigkeit nur bis zu einer unten in der Bürette angebrachten Marke ausfliessen lässt. Zuweilen ist die Pipette *B* mit dem Reservoir für die Normallösung fest verbunden, wie beim Gay-Lussac'schen Silberprobenapparat (Taf. VIII, Fig. 158). Grössere Bequemlichkeit, weil kein Anfüllen bis zu einer Marke erforderlich, bietet die mit dem Gay-Lussac-Apparate verbundene Stass'sche Pipette (§ 132), welche mittelst angesteckten Kautschukschlauches von unten gefüllt wird, wobei das etwa Ueberlaufende in einem Schälchen aufgefangen wird. Bleiben in Folge einer geringen Fettschicht Tropfen an den inneren Wänden der Pipetten hängen, so entfernt man diese durch Aetzkalilösung, Aether oder am besten durch eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von saurem chromsauren Kali, hält auch wohl die Pipette stets mit der Normallösung gefüllt.

Die Prüfung der Pipetten geschieht ähnlich wie die der Büretten (S. 115); wiegt z. B. das abgelaufene Wasser von 100 ccm 99.9 g, so ist die Pipette richtig.

Elektrolyse.

4) Gefässe für elektrolytische Proben (S. 2). Unter Elektrolyse[1]) versteht man die Zerlegung flüssiger chemischer Verbindungen durch den elektrischen Strom derart, dass sich ein Bestandtheil derselben an der Eintrittsstelle des Stromes (Anode, positiver Pol), der andere an der Austrittsstelle (Kathode, negativer Pol) niederschlägt oder ansammelt, und zwar wählt man zu Elektroden ein Metall (Platin), welches mit den abgeschiedenen Körpern keine Verbindung eingeht. Man wägt dann das die Kathode bildende Platin vorher und nachdem sich das auszuscheidende Metall darauf niedergeschlagen hat und findet aus dem Mehrgewichte des ersteren die Menge des letzteren. Damit sich das betreffende Metall cohärent und fest anhaftend auf dem Platin absetzt, darf der Strom eine gewisse Stärke nicht überschreiten und normirt man dieselbe nach der Menge gefällten Kupfers oder mittelst einer Sinusboussole oder mittelst eines Voltameters[2]), indem man an letzterem ersieht, wieviel Knallgas in ccm der Strom in einer Zeiteinheit aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser entwickelt. Verschiedene Metalle bedürfen zu ihrer elektrolytischen Ausfällung verschieden starker Ströme, so dass, wenn sich mehrere Metalle in einer Auflösung befinden, man dieselben durch Aenderung der Stromstärken in einer gewissen Reihenfolge ausfällen kann. Von wesentlichem Einflusse auf die Fällbarkeit ist das Lösungsmittel, namentlich ob man eine saure oder alkalische Lösung hat. So werden z. B. Kobalt und Nickel nicht aus saurer, wohl aber aus ammoniakalischer, Kupfer aus saurer Lösung gefällt. Nach Luckow[3]) werden aus einer sauren salpetersauren Lösung

Fällbarkeit der Metalle.

a) nicht gefällt: Zn, Fe, Ni, Co, Cd, Alkali-, Alkalierd- und Erdmetalle; dagegen werden

1) Fresen. Ztschr. 3, 334; 8 23; 11, 1; 15, 297, 333; 16, 344, 469; 17, 216; 18, 103, 523, 587; 19, 1. 2) Ebend. 19, 6. 3) B. u. h. Ztg. 1869, S. 181. Dingl. 177, 296. Fresen. Ztschr. 19, 1.

b) ausgefällt, und zwar:

α) metallisch am negativen Pole: Hg, Ag, Cu, Bi, As, Sb. Bei Gegenwart von Cu wird Hg vor demselben gefällt, Ag fast gleichzeitig damit und Bi etwas später, nachdem der grösste Theil des Cu abgeschieden ist, As und Sb erst längere Zeit nach dem Cu;

β) als Superoxyde am positiven Pole: vollständig Mn und Pb, nur theilweise Ag. Leicht oxydirbare organische Säuren (Weinsäure, Oxalsäure, Milchsäure u. s. w.), sowie höher oxydirbare Metalloxyde, wie Fe O, verzögern die Bildung der Superoxyde.

Aus ammoniakalischer Lösung werden z. B. Co und Ni cohärent gefällt, aus einer alkalischen Cyankaliumlösung Zn und Cd.

Nach Schucht[1]) fallen metallisch aus mineralsaurer Lösung mit Ausnahme des Cd die Metalle der 6. Gruppe (Au, Pt, As, Sb, Sn) und 5. Gruppe (Cu, Hg, Pb, Ag, Bi), aus alkalischer Lösung Metalle der 5. Gruppe (Cd) und der 4. Gruppe (Ni, Co, Fe, Zn); als Metall und Superoxyd fallen aus saurer und alkalischer Lösung Pb, Ag und Bi, und zwar aus saurer viel Superoxyd und wenig Metall und aus alkalischer wenig Superoxyd und viel Metall; nur aus saurer Lösung als Superoxydhydrat fällt Mn. Sind mehrere Metalle in Lösung, so tragen sie alle im Verhältnisse ihrer Leitungsfähigkeit zur Fortleitung des Stromes bei und erfahren daher eine verhältnissmässige Zersetzung. Von den Metallen der 6. Gruppe fällt zuerst Au, dann Pt, dann As; Sb und Sn fallen dann fast gleichzeitig nieder. Aus der Lösung der Metalle der 5. Gruppe fällt bei Gegenwart freier Salpetersäure zuerst Hg, dann Ag, hinter beiden her Cu und Bi fast gleichzeitig. Die Metalle der 6. Gruppe, ausser Gold, fallen nach denen der 5. Von den Metallen der 4. Gruppe fällt zuerst Zn, dann Ni und Co gleichzeitig, zuletzt Fe. Quantitative elektrolytische Bestimmungen lassen sich mit grosser Schärfe bei Cu, Hg, Ni, Co, Zn und Cd anstellen, indem erstere beiden aus saurer, Ni und Co aus ammoniakalischer und Zn und Cd aus alkalischer Lösung geschieden werden. Die Bestimmungen von Pb, Ag und Mn sind etwas schwieriger, weil diese Metalle in zwei Formen zur Wägung kommen; jedoch erfolgen gute Resultate bei der Fällung von Pb und Ag aus stark alkalischer Lösung, wo dann die Ausscheidung von Superoxyd nur eine geringe ist. Die Bestimmung von Superoxyden geschieht entweder als solche nach dem Waschen mit Wasser und concentrirtem Alkohol durch Trocknen im Trockenschranke bei 110° C. oder unter einer Glocke neben Schwefelsäure, oder man führt sie, wobei aber der Platintiegel sehr leidet, durch Glühen in Oxyd über.

Apparate.

Für die Elektrolyse sind u. a. nachstehende Apparate und Geräthschaften erforderlich:

Galvan. Apparate.

a) Ein galvanischer Apparat, und zwar

α) in Gestalt einer Combination von irgend welchen galvanischen Elementen[2]) und, wo häufig Proben angestellt werden, am besten der constanten Batterie von Meidinger-Pinkus[3]) (Kupfer, Zink,

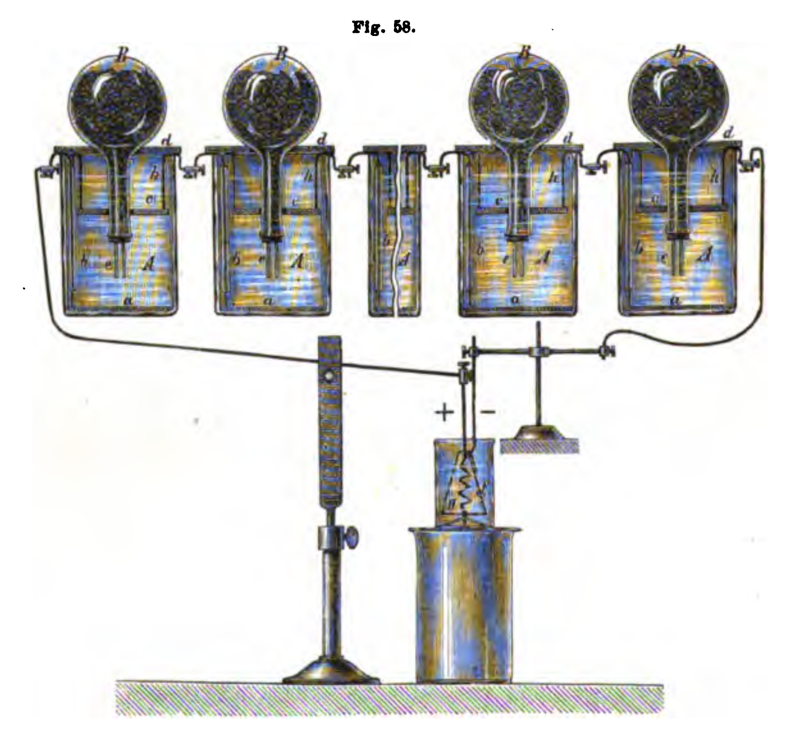
---

1) Verhalten von Ur, Tl, In, Vd, Pd, Mo, Se, Te, Ga und qualitative Bestimmung der Metalle auf elektrolyt. Wege in B. u. h. Ztg. 1880, S. 121 (Schucht). Verhalten von Säuren und Metallen in Dingl. 239, 304. 2) Muspratt's Chem. 3, 3. (Galvanische Elemente sind u. a. zu beziehen von Keiser & Schmidt in Berlin, Johannisstr. 20.) 3) Dingl. 190, 376. Fresenius' Ztschr. 8, 4; 11, 4; 19, 4.

Kupfervitriol und schwefelsaure Magnesia). Man verwendet z. B. für reiche Kupfererze eine solche Batterie mit 6 grossen, für arme eine solche mit 4 kleinen Elementen von solcher Stärke, dass im Voltameter (S. 118) in 30 Min. resp. bis 180 und 90—100 ccm Knallgas entwickelt werden.

Die Batterie hat folgende Construction (Fig. 58). *A* Glascylinder, 28 cm hoch und 18 cm weit mit 1 mm dicker Kupferscheibe *a* am Boden, welche mit einem angelötheten Kupferdrahte *b*, zur Verhütung der Berührung mit Zink mit einer Glasröhre umgeben, versehen ist. *c* Zinkscheibe von etwa 2 cm Dicke, etwa in der Hälfte der Cylinder

Fig. 58.

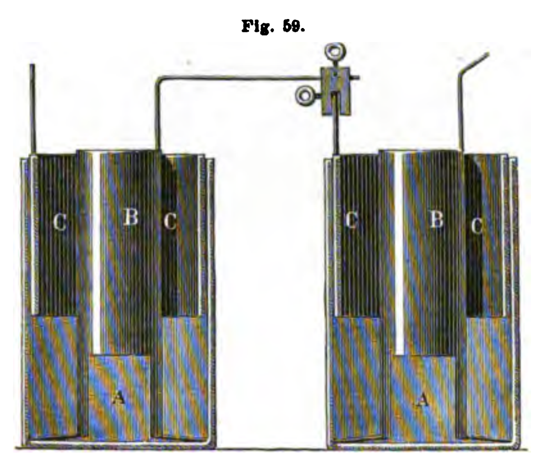


an 3 eingegossenen Kupferdrähten hängend, in der Mitte auf 4 cm Weite durchbohrt, von etwas kleinerem Durchmesser als das Glas. Der eine Aufhängedraht *h* dient zugleich als Poldraht. Man füllt *A* mit Regenwasser, löst darin 350 g Bittersalz, legt die Kupferscheibe *a* ein, hängt die Zinkscheibe *c* ein, verbindet die Elemente, bedeckt die Gläser mit einer in der Mitte mit einer Oeffnung versehenen Holzscheibe *d*, steckt durch dieselbe den Hals von mit Kupfervitriolkrystallen und Wasser gefüllten Glaskolben *B*, deren Hals auch noch durch die Zinkscheibe geht und durch einen Pfropfen verschlossen ist, in welchem sich zwei Glasröhren *e* von etwa 4 mm Weite befinden, aus deren einer concentrirte Kupfervitriollösung ausfliesst und durch die andere specifisch leichtere Zinkvitriollösung eintritt. Die Röhren *e* reichen bis auf etwa 7 cm Entfernung über die Kupferplatte *a*. Entfernung von Kupfer- und Zink-

scheiben 75 mm. *f* Platinconus, mit dem negativen Pole in Verbindung zur Aufnahme des sich niederschlagenden Metalles. *g* Platinspirale in ersterem, mit dem positiven Pole verbunden. Eine solche Batterie mit aufgesetzten Kolben, deren jeder 4 kg Kupfervitriol fasst, wird nicht vollständig ausgenutzt, wenn man nicht täglich Proben macht, während der Kupfervitriol constant verbraucht wird, weshalb man bei seltenerem Bedarfe zweckmässig die Kolben ganz weglässt und die einzelnen Elemente nach Erforderniss speist. Nach 2—3 Tagen hat die frisch angesetzte Batterie die erforderliche Stärke und man braucht vor dem jedesmaligen Gebrauche durch die durchlochten Zinkscheiben in jedes Element nur 2—3 Stückchen Kupfervitriol zu werfen, wo dann eine Batterie bis $^1/_2$ Jahr lang gut geht.

Handlicher als die Pincus'sche ist die Krüger'sche Modification[1]) der Meidinger'schen Batterie (Fig. 59). *A* cylindrisches Glas von 10 cm Weite und 15 cm Höhe. *B* in demselben stehender 50 mm weiter Cylinder aus vernietetem Kupferblech, unten mit 2 einander gegenüber liegenden Ausschnitten von 4.5 cm Höhe und 4 cm Breite. Die dabei entstandenen Lappen sind vom Cylinder *A* so weit abgebogen, dass sie sich dem Boden des Glases anschmiegen. Statt eines Kupfercylinders kann auch ein verlötheter Bleiblechcylinder genommen werden. *C* ein den Kupfercylinder *A* umgebender 85 mm weiter, 70 mm hoher und 3—4 mm dicker Zinkcylinder, mittelst umgebogener Kupferdrähte oder eines angegossenen Randes am Glascylinderrande derart angehängt, dass sein unterer Rand etwa 75 mm vom Boden absteht. Kupferdrähte an beiden Cylindern bilden die Pole der einzelnen Elemente. Man füllt *A* bis zu $^2/_3$ seiner Höhe mit Regenwasser, löst darin 80—90 g krystallisirtes Bittersalz auf, setzt den Kupfercylinder *B*, dann den Zinkcylinder *C* ein, verbindet 4—6 Elemente und thut, wenn der Apparat gebraucht werden soll, eine Handvoll Kupfervitriolkrystalle in den Cylinder *B*. Die Kette wird alsdann geschlossen, wenn die Kupferlösung bis an den Rand der Ausschnitte von *B* gestiegen ist.

Fig. 59.



β) In Gestalt einer Clamond'schen thermoelektrischen Säule[2]) (Fig. 60, 61). *B* ringförmig angeordnete thermoelektrische Elemente aus Zink und Antimon. *L* Armaturplatten aus verzinntem

---

1) Dingl. 181, 114. Fresen. Ztschr. 8, 31. 2) B. u. h. Ztg. 1875, S. 155, 251, 306. Dingl. 215, 427; 239, 303. Journ. f. Elektr. 1, 2. Fresen. Ztschr. 15, 334; 19, 6. Apparat u. a. zu beziehen von den Mechanikern Koch und Seewald in Eisleben zu 480 ccm Knallgas stündlich für 120 ℳ, von Leybold Nachf. in Cöln zu 100—800 ℳ und von W. Pfanhauser in Wien VII, Westbahnstr. 9, auch durch die Firmen Gebr. Muencke, Rohrbeck, Warmbrunn und Quilitz in Berlin.

Eisen. Die einzelnen Stabkränze, jeder zu 10 Stäben, sind durch Asbestringe *r* getrennt. Das Ganze bildet einen Cylinder, dessen Inneres mit Asbest ausgekleidet ist und durch ein feuerfestes mit Löchern versehenes Rohr *A* mittelst Leuchtgases erwärmt wird. Das Gas tritt durch *T*, die Luft durch *D* in den Cylinder *A*, beide mischen sich hier, gelangen durch die Löcher des Cylinders in den Raum dahinter und verbrennen hier zwischen Rohr und Stäben. Die Kranzenden fassen an Pressschrauben, mittelst welcher man die Verbindungsdrähte befestigt. Eine solche Säule, welche aber leicht schadhaft wird und dann den Dienst versagt, liefert etwa 15 Min. nach dem Anzünden des Gases einen Strom, der drei Batterien à 6 grossen Meidinger Elementen gleich kommt. (Anwendung im Mansfeldschen für arme Kupferschiefer.)

Fig. 60.

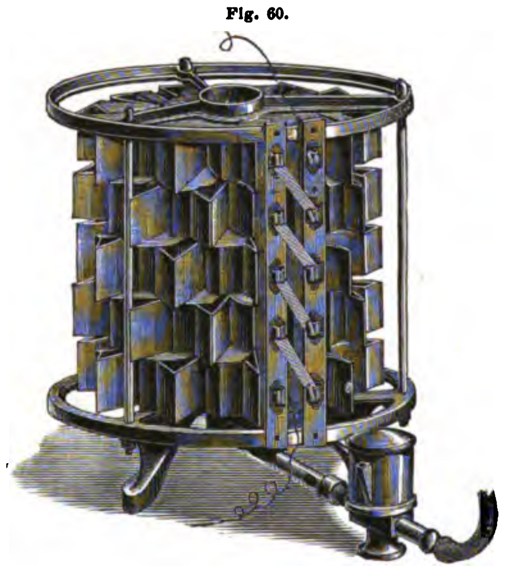
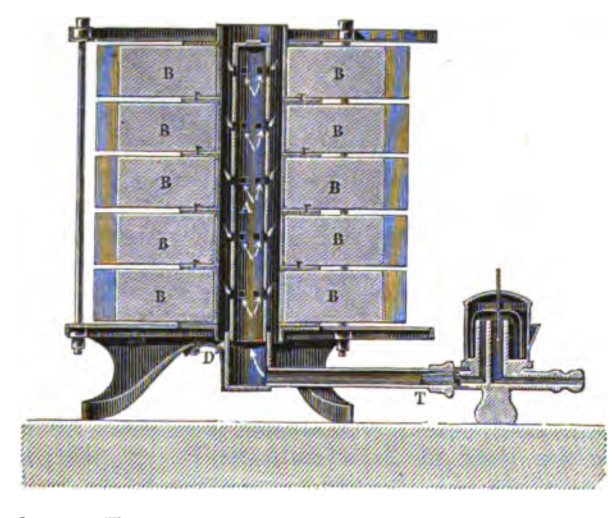


Fig. 61.



γ) In Gestalt einer kleinen Siemens'schen[1]) oder Gramme'schen magnetelektrischen Maschine[2]), die einen constanteren Strom zeigt, als eine galvanische Batterie, welche letztere alle Vierteljahre gereinigt werden muss und öftere Füllungskosten veranlasst. Ohl bedient sich mit bestem Erfolge einer solchen Maschine, deren aufrechtstehender Hufeisenmagnet eine Länge von 36 cm und einen Abstand der Pole von etwa 17 cm

1) B. u. h. Ztg. 1881, S. 284. 2) Reis, neue elektr. Maschinen, Leipzig 1877. Fontaine-Ross, elektr. Beleuchtung, Wien 1880, S. 120. Gore, the Art of Electro-Metallurgy, London 1877. A. Watt, Electro-Metallurgy, 7. Edit., London. Gramme'sche Maschine: Dingl. 221, 331; 227, 201; 230, 27; 239, 303. Maschine von v. Hefner-Alteneck in Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1878, S. 73.

hat. Der zwischen den Polen rotirende runde Körper macht 1200 Umdrehungen pro Min., so dass bei mittelmässig schnellem Gange die Sinusboussole 70° Nadelausschlag zeigt. Durch eine abgesetzte Seilscheibe lässt sich die Umdrehungszahl modificiren. Eine solche Maschine fällte in 7 Stunden 1 g Kobaltnickel und in 4 St. 1 g Kupfer.

Elektricitätsmesser.

b) Ein Voltameter (S. 118) oder eine Sinusboussole, welche letztere z. B. bei Kupferproben 35—40°, bei Nickelproben 45—50° und bei kobaltreichen Flüssigkeiten bis 60° Nadelausschlag giebt.

Elektroden.

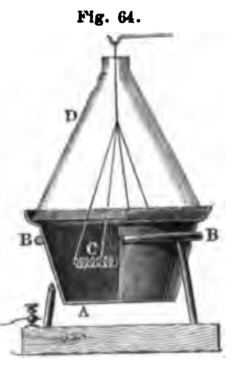
c) Platinelektroden, und zwar:

α) in Gestalt eines Platinconus (Fig. 62) und einer darin befindlichen Platinspirale (Fig. 63), ersterer mit dem negativen Pole zur Aufnahme des positiven Kupfers u. s. w., letztere mit dem positiven Pole verbunden. Bei geringen Kupfergehalten (Kupferschiefer) wendet man statt der Platinkegel wohl kleine Cylinder an. Platinkegel, welche unten einen umgebogenen Rand besitzen, sowie seitlich durch Umbiegen und Uebereinanderplatten der Radien des Kreissectors die Kegelgestalt erhalten haben, sind nicht zu empfehlen, da sich in den umgebogenen Rändern schwierig wegzuwaschende Metalllösung festsetzt, welche ein schwankendes Kegelgewicht veranlasst. Zweckmässiger werden die Radien des Platin-Kreissectors mit 3—4 Nieten von Platin zusammengehalten. Nach Schucht hat die nach unten immer grösser werdende Spirale Windungen von 3 mm Abstand.

Fig. 62. Fig. 63.

β) In Gestalt von Platintiegeln oder -Schalen[1]) mit eingesenkter Platindrahtspirale, welche ersteren die zu elektrolysirende Flüssigkeit aufnehmen. Dieses Verfahren kann bequemer sein als das vorige, aber bei viel Flüssigkeit bedarf es grösserer theurer Platingefässe. Eine solche Vorrichtung wendet Herpin[2]) an (Fig. 64). *A* Platinschale auf dem Metallgestelle *B*, welches in leitende Verbindung mit dem negativen Pole gesetzt ist. *C* Platinspirale, mit dem positiven Pole verbunden. *D* Glastrichter. — Ein etwas modificirter, von Finkener angegebener sehr bequemer Apparat[3]) besteht aus einem Stative mit Holzplatte, aufrechtstehendem Stabe und beweglichem horizontalen Arme daran. Mitten auf dem Brette ist ein Platinblech befestigt, welches unterwärts durch einen Draht mit einer Klemmschraube an der einen Seite des verticalen Stabes verbunden, während eine zweite Schraube auf der anderen Seite des Stabes mit diesem durch einen Draht in Verbindung gebracht ist. Nachdem man in den beiden Klemmschrauben die Drähte der Batterie festgeschroben hat, setzt man auf

Fig. 64.



1) Fresen. Ztschr. 19, 7. 2) B. u. h. Ztg. 1875, S. 394. Dingl. 217, 440. 3) Der Apparat ist von Muencke in Berlin (Louisenstr.) zu beziehen, und zwar das Stativ (ohne Platinschale) zu 12 ℳ und jedes Element zu 12 ℳ.

das Platinblech eine Platinschale mit der zu zersetzenden Flüssigkeit und hängt in dieselbe bei Kupferlösungen einen Platindraht, bei Nickellösungen ein Platinblech, welches an einer Kupfer- oder Platindrahtspirale an dem horizontalen Arme des Statives hängt. Die Platinschale wird mit einem Uhrglase bedeckt, welches in der Mitte eine Durchbohrung für den Draht hat. Es genügen für die Kupfer- und Nickelfällung zwei kleine Platinzinkelemente.

IV. Abschnitt.

Instrumente und Geräthschaften.

Apparate u. Geräthschaften.

46. Allgemeines. Ausser den Apparaten zur Erzeugung von Wärme und den Probirgefässen bedarf der Probirer noch verschiedener Geräthschaften, welche im Nachstehenden der Hauptsache nach angeführt werden sollen.

Eigenschaften einer guten Wage.

47. Probirwagen[1] **nebst Zubehör.** Man bedarf Wagen von verschiedener Belastungsfähigkeit und Empfindlichkeit. Letztere oder die Grösse des Ausschlagwinkels nimmt um so mehr zu, je leichter Wagbalken und Wagschalen, je geringer die Reibung der Schneide auf ihren Pfannen (erstere am besten von Stahl, letztere von Achat) und je näher sich der Schwerpunkt der Wage dem Stützpunkte befindet. Liegen letztere beiden jedoch zu nahe zusammen, so kommt die Wage wegen übergrosser Empfindlichkeit zu schwierig zur Ruhe und das Wägen dauert zu lange.

Richtigkeit.

Als Haupterfordernisse für die Richtigkeit einer Wage gelten, dass ihre Drehungsaxe über ihrem Schwerpunkte, dagegen mit den Aufhängepunkten der Wagschalen in einer Ebene liegt, die Arme gleich lang sind und der Wagebalken sich bei einer Belastung der Schalen nicht biegt.

Die Richtigkeit einer Wage erkennt man daran, dass, nachdem sie nöthigenfalls durch eine während des ganzen Versuches unverrückt bleibende Tara ins Gleichgewicht gebracht, dieselbe darin verharrt, wenn man auf jede Schale ein gleich grosses Gewicht legt oder wenn man Gewichte und gewogene Masse, welche sich das Gleichgewicht halten, auf den Schalen vertauscht (Umschalen); alsdann ist die Wage völlig gleicharmig. Ein blosses Einspielen der Zunge auf die Mitte der Scale

---

1) Ueber Construction der Wagen siehe: Dr. Carl, Repert. d. physik. Technik, München 1875, S. 7. E. Brauer, die Construction der Wage nach wissenschaftlichen Grundsätzen und nach Maassgabe ihres Specialzweckes. Weimar 1880 (Glaser's Ann. 1880, Nr. 82). Wagen auf der Wiener Ausst. in Polyt. Centr. 1874, S. 865. Arzberger, Präcisionswage mit einer Vorrichtung zum Umwechseln der Gewichte bei geschlossenem Wagekasten, in Dingl. 219, 402. — Bezugsquellen für Wagen: A. Oertling und L. Reimann in Berlin, Kulle in Clausthal, A. Lingke & Co. und C. Osterland in Freiberg, Verbeek und Peckholdt in Dresden (Dingl. 238, 161), O. Atherstaedt in Wandsbeck-Hamburg, Westpfal in Celle, die früher citirten Firmen H. Rohrbeck, Quilitz und Muencke in Berlin.

ohne aufgelegte Gewichte und ohne Umschalen beweist noch nicht die Richtigkeit einer Wage, weil dieser Zustand auch bei einem Arme eintreten kann, der etwas kürzer, aber schwerer als der andere ist. Hat der die Schnüre der Wagschälchen tragende Haken zu viel Spielraum an den Endschneiden oder ist er sonst nicht ganz correct gemacht, so kann er leicht seine Lage ändern, wobei dann beim Wägen Differenzen entstehen und sich die Wage während dessen ändert. Die Schälchen zur Aufnahme des Probegutes, mit oder ohne Stiel, müssen genau von gleicher Schwere sein, so dass sich beim Umschalen derselben keine Differenzen zeigen.

Empfindlichkeit. Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Wage beschwert man die Wagschalen mit der höchsten Belastung, welche dem Zwecke und der Construction derselben nach zulässig ist und beim demnächstigen Abwägen vorkommen kann, und legt, wenn Gleichgewicht vorhanden, auf die eine Wagschale das kleinste Gewicht, bis zu welchem man überall auswägen will; es muss sich dann ein deutlicher Ausschlag der Zunge zeigen.

Je empfindlicher die Wagen, um so leichter sind sie durch Staub, Zugluft, ungleiche Erwärmung oder elektrische und magnetische Einwirkungen einer Veränderung des Gleichgewichtes ausgesetzt. Wagen mit stählernem Balken darf man nicht in der Richtung des magnetischen Meridians aufstellen.

Aufstellung d. Wagen. Die Wagen sind unabhängig vom Fussboden auf einem mittelst Bankeisen und Eisenspreizen an der Wand befestigten Brette so aufzustellen, dass zur Schonung der Augen das Licht seitlich fällt und hinter der Wage ein Schirm von mattem grünem Zeuge steht. Empfindlichere Wagen sind durch einen Glaskasten gegen Staub, Luftzug und Oxydation zu schützen, welcher, mit Schieblade versehen, auf drei spitzen Schrauben ruht, durch deren Stellung man mittelst eines an der Wage angebrachten Pendels oder einer Libelle dieselbe horizontal stellen kann, so dass deren Zunge auf den Mittelpunkt der Scale einspielt. Es ist für das Wägen bequemer, die Zunge nach unten statt nach der Seite oder nach oben schlagen zu lassen.

Zur Absorption der Feuchtigkeit stellt man in den Wagenkasten ein mit Chlorcalcium oder ausgeglühter Potasche theilweise gefülltes Glas.

Wirkt der Luftzug beim Oeffnen der Zimmerthür merklich auf die Wage beim Wägen ein, so versieht man den umgebenden Raum noch mit einem Verschlage mit Glasfenstern.

Von dem Verfahren beim Wägen war bereits (S. 21) die Rede.

Verschiedene Wagen. Man bedarf je nach der Grösse der Belastung u. s. w. folgende verschiedene Wagen:

Analytische Wage. 1) Eine analytische Wage, für welche Hauptenfordernisse bequemes und schnelles Arbeiten, ausreichende Empfindlichkeit und Tragfähigkeit sind, hauptsächlich für Titrirproben zum Einwägen des Probirgutes, zum Abwägen der Reagentien und zur Controlirung der Richtigkeit der aus Handlungen bezogenen Messgefässe. Eine solche Wage für erstere Zwecke muss bei beiderseitiger Belastung von 100 g noch einen sicheren Ausschlag bei einer Differenz von 1—0.5 mg geben, und

behufs Controlirung der Richtigkeit der grösseren Messgefässe bei beiderseitiger Belastung von mindestens 1 kg muss eine zweite Wage noch zuverlässig 0.1—0.05 g anzeigen. — Sehr beliebt sind die Bunge'schen Wagen mit verkürztem Balken.[1])

Kornwage. 2) Kornwage und Feinprobenwage im Gehäuse, zum Auswägen der Silber- und Goldkörner und zum Einwägen von Legirungen edler Metalle. Bei 1 g Belastung auf jeder Wagschale muss dieselbe noch $^1/_{10}$ mg bei 1 Scalentheil Ausschlag, bei 5 g Belastung etwa $^1/_2$ Scalentheil Ausschlag deutlich angeben. Tragkraft höchstens 5 g.

Die zweckmässig nach Art der Plattner'schen Löthrohrprobirwagen eingerichteten Instrumente dieser Art haben nachstehende Einrichtung[2]) (Taf. VII, Fig. 137, 138): *a b* Schere, am untern Ende mit dem Index, mittelst des Durchsteckers *c* am Aufzug *p* befestigt. Mittelst des Knopfes *e* und einer um die Leitscheiben *f* und *g* gehenden seidenen Schnur *h* lässt sich die Wage heben und senken an der in die Decke des Gehäuses befestigten Hülse *d*. *i* Malerpinsel an einem beweglichen Arme, an welchen ersteren sich der untere verstärkte Theil *k* der Schere *a b* anlegt, um unnöthige Schwingungen derselben bei aufgezogener Wage zu vermeiden. *v* Wagbalken mit Zunge *w*. Die mit kleinen Schälchen *m* versehenen Wagschalen *n* sind besser an Platindrähten oder Pferdehaaren, als an seidenen Schnüren des anhaftenden Staubes wegen aufgehängt und ruhen nach dem Arretiren auf untergelegten Messingblechen *o*. Um die Adhäsion der ersteren an letzteren beim Aufziehen zu vermeiden, versieht man die Wagschalen unterwärts zweckmässig mit 3 spitzen Stiften. Die ganze Vorrichtung steht in einem Glasgehäuse *r* mit Schiebfenster *q*; der Knopf *e* befindet sich bequemer ausserhalb derselben und das Fenster wird beim Aufschieben bequemer durch über Rollen *s* laufende Gewichte *t* (Balancier), als durch eine Feder festgehalten. *u* Schieblade. Englische Kornwagen geben bei 500 Grains Belastung auf jeder Wagschale noch $^1/_{1000}$ Grain an; zuweilen begnügt man sich mit 20—30 Grains Belastung.

Bei Münzwagen[3]) hängt man wohl, um das Anhaften von Staub möglichst zu vermeiden, die Schale *a* (Taf. VII, Fig. 139) an einem Metallbügel *b* auf und setzt in eine Vertiefung derselben das die Probesubstanz tragende Schälchen. Letzteres muss grösser sein, als die Wagschale selbst, damit aus dem Schälchen beim Wägen etwa herausfallende Probetheilchen über die Wagschale weggleiten. Je kleiner letztere, desto weniger wirksam ist der Luftzug. Damit sich bei den steifen Bügeln die Haken an den Endschneiden beim Senken des Wagbalkens nicht aushängen, ist unterhalb derselben noch ein Glied *d* angebracht. Auch empfiehlt sich eine Arretirung der Wagschalen von unten, in einem auf- und niederschraubbaren Messingblättchen *m* oder in einer solchen nach Mohr's Angabe[4]) bestehend.

Die Münzwagen müssen mehr als die Kornwagen tragen, aber nöthigenfalls als solche brauchbar sein und bei 1 g Belastung auf jeder

1) Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1879, Nr. 48, S. 449. Fresen. Ztschr. 16, 372. 2) Preis einer Wage von obiger Construction, bei 8 g Belastung $^1/_{10}$ mg angebend, bei C. Osterland in Freiberg 150 ℳ, einfacher 140 u. 130 ℳ O. Athenstaedt's Wagen, bei 2 g Tragfähigkeit $^1/_{50}$ mg angebend, 450—540 ℳ; bei $2^1/_2$ g Tragfähigkeit $^1/_{20}$ mg angebend 270 ℳ; bei 10 g Tragfähigkeit $^1/_5$ mg angebend 104 ℳ; bei 25 g Tragfähigkeit $^1/_{20}$ mg angebend 340 ℳ; bei 40 g Tragfähigkeit $^1/_{20}$ mg angebend 225 ℳ. 3) Dingl. 174, 35. 4) Mohr, die Titrirmethode, 1862, S. 347. Schmager's doppelte Arretirung in Chemiker-Ztg. 1879, Nr. 52.

Schale mindestens noch $^1/_{10}$ mg angeben. Englische Münzwagen geben bei 10 Grains Belastung auf jeder Wagschale noch $^1/_{1000}$ Grain an; man macht sie meist nur bis zu 70—80 Grains Belastung, selten zu 250 Grains. Die Scaleneintheilung ist derart, dass 1 Grad dem $^1/_{10000}$ Theil eines Probirpfundes entspricht, was den Vortheil hat, dass man nicht die Zunge immer erst auf den Nullpunkt braucht einspielen zu lassen, sondern nur die Anzahl Grade (meist nicht mehr als + oder — 4) zuzuzählen oder abzuziehen braucht. Mulder's Wage [1]) giebt noch $^1/_{20}$ mg an. Zweckmässig eingerichtete Münzwagen sind von Mohr empfohlen, desgleichen auch z. B. die Löthrohrprobirwagen.

Vorwage.

2) Vor-, Einwiege-, Schlieg- oder Erzwage, ohne Gehäuse, zum Einwägen von Erzen u. s. w. und zum Auswägen der Könige von unedlen Metallen. Bei 5 g Belastung auf jeder Schale incl. der Einsatzschalen mit Griff muss die Wage bei 1 mg Auflage deutlich sichtbar ausschlagen. Tragkraft bis 30, höchstens 50 g. Englische Vorwagen, z. B. auf den Bleiwerken von Nordwales, müssen bei 1000 Grains Belastung auf jeder Tragschale noch mit $^1/_2$ Grain einen Anschlag geben oder bei 500 Grains Belastung $^1/_{200}$ Grains anzeigen.

Eine auf den Freiberger [2]) und Oberharzer Hütten übliche Construction ergeben die Figuren 140 und 141 auf Taf. VII. Die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung, wie in Fig. 137 und 138.

Die in der Fahluner Bergschule für Roheisenproben vorhandenen Wagen mit 122 mm langem messingnen Wagebalken mit stählernen Zapfen, welche 1 mg noch deutlich angeben, haben auf ihrem Wagbalken eine decimale Eintheilung, welche beim Anhängen von Centigrammhäkchen Milligramm anzeigt. Die silbernen Wagschalen von 37 mm Durchmesser sind an 74 mm langen Schnüren aufgehängt.

Tafelwage.

3) Tafelwage oder Apothekerwage (Taf. VII, Fig. 142) zum genauen Abwägen grösserer Quanten, z. B. bei Nässproben [3]), der Huss'schen Salpeterprobe, bei Quecksilber- und Will'schen Braunsteinproben u. s. w., noch 5 mg anzeigend. *a* durchbrochener Wagbalken mit Zunge *b*. *c* Bügel mit Schalen *d*.

Handwage.

4) Gewöhnliche Krämerwage (Commercialwage), zum ungefähren Abwägen mehrerer Pfunde, z. B. bei Bereitung von schwarzem Flusse.

Material zu den Gewichten.

48. Gewichte. Dieselben bestehen gewöhnlich aus Platin, Silber, Argentan oder Messing. Das Argentan läuft weniger leicht als Silber und Messing an, hat ein geringeres specifisches Gewicht als beide, und ein viel geringeres, als Platin und ist härter. Am unveränderlichsten sind Gewichte aus Bergkrystall [4]), denen ausser in der Härte solche aus Glas [5]) nicht nachstehen. Die kleinsten Gewichte stellt man wohl aus Federmark oder Aluminium [6]) her oder man hilft sich mit Reitern.

---

1) G. J. Mulder, Die Silberprobirmethode, deutsch von Grimm. Leipzig 1859, S. 230.
2) Preise bei C. Osterland in Freiberg: bei 20 g Tragkraft u. $^1/_2$ mg Empfindlichkeit 144 ℳ, einfacher 118 und 75 ℳ. 3) Eine Nässwage ebendaher von 500 g Tragkraft und 5 mg Empfindlichkeit kostet 225 ℳ, ohne Gehäuse auf einfachem Gestell 82 ℳ. 4) Ein Satz Bergkrystallgewichte, 50 g bis 0.1 g, von Stern in Oberstein kostet 185 ℳ (Ztschr. d. deutsch. chem. Ges. 1876, Nr. 19, S. 1824; 1877, Nr. 2, S. 129). 5) Zu beziehen von Fr. Hugershoff in Leipzig (Chemiker-Ztg. 1880, Nr. 2). 6) Reinsch, Herstellung kleiner Aluminiumgewichte in Fresenius' Ztschr. 1870, S. 481. — Nach Phipson zeigten sich Aluminiumgewichte von 0.5 g bis 0.5 mg, von Gebr. Collot in Paris bezogen, nach 10jährigem Gebrauche noch ganz genau, wiewohl oft der Luft ausgesetzt und mit einer Pincette von weichem Messing angefasst (Dingl. 198, 540).

Messinggewichte werden vor dem letzten Justiren zweckmässig galvanisch vergoldet, vernickelt oder am besten verplatinirt. Platin gewährt einen sichereren Schutz als Gold, namentlich gegen Quecksilber. Eine passende Platinirflüssigkeit erfolgt nach Böttger durch Auflösen von möglichst viel Platinsalmiak in einer mässig concentrirten Lösung von citronensaurem Natron. 2 Bunsen'sche Elemente genügen zur Zersetzung der Lösung. Zuweilen werden Messinggewichte auch lackirt. Sehr zweckmässig ist Westphal's drehbarer Gewichtstisch mit Glasoberfläche.[1]) Der durch das Anlaufen entstehende Ueberzug auf Messinggewichten pflegt indess selbst auf sehr feinen Wagen keine merklichen Differenzen zu veranlassen. — Was die Form der Gewichte betrifft, so giebt man, z. B. bei Grammgewichten, den grösseren eine quadratische oder oblonge Gestalt mit einer aufgebogenen Seite zum Anfassen; kleinere Gewichte stellt man zweckmässig aus spiralförmig aufgewundenen Metalldrähten[2]) her von verschiedenem Durchmesser und mit einem verticalen Stiftchen zum Anfassen. Englische Probirgewichte[3]) für Silbererzproben, welche 100 — 10 000 Ounces per ton repräsentiren, sind aus Platin platt und quadratisch mit aufgestanzter Zahl hergestellt; solche für 1—60 Ounces bestehen aus Platindraht von 2 verschiedenen Durchmessern und sind verschieden gebogen, entsprechend der Anzahl Ounces per ton, welche sie repräsentiren, z. B. 1, 2, 3 und 6 Ounces, resp. als gerades Stiftchen, im Winkel, im Dreieck und im Viereck mit nach innen gebogenen Enden. Der Reiter von Gold oder Aluminium entspricht 10 Ounces per ton und der Wagbalken ist in 100 Thle. getheilt, so dass man bei Anwendung von 100 Grains Probirgut die Menge Silber bis auf $^1/_{10}$ Unze per ton ermitteln kann.

Form der Gewichte.

Prüfung d. Gewichte.

Die Gewichte müssen eine genaue Uebereinstimmung[4]) unter einander zeigen, d. h. das 50 g-Stück muss genau halb so schwer sein, als das 100 g-Stück u. s. w., und prüft man die Gewichte auf einer richtigen und hinreichend empfindlichen Wage in der Weise, dass man zunächst die Gewichtseinheit (1 g, 1 Probircentner) auf die eine Wagschale bringt und die Wage durch Auflegen einer Tara von Messingblech und zuletzt Staniol vollständig ins Gleichgewicht versetzt. Dann wird das Gewicht abgenommen und an seine Stelle etwa vorhandene gleichwerthige Gewichte, dann dieselbe Gewichtsgrösse in kleineren Gewichten gebracht und ein etwaiger Ausschlag der Wage beobachtet. In derselben Weise vergleicht man nun auch die übrigen Unterabtheilungen des Gewichtes mit einander und mit den kleineren. Die kleinsten Gewichte dürfen auf einer Kornwage keine merkliche Differenz zeigen, bei Vergleichung der grösseren Gewichte mit allen kleineren übersieht man wohl Differenzen von 0.1—0.2 mg.

Uebliche Probirgewichte.

Folgende Arten von Gewichten können von den Probirern benutzt werden:

---

1) Chemiker-Ztg. 1880, Nr. 41. 2) Solche Gewichte (1 g von Messing, 5 dg bis 1 mg von Aluminiumdraht) sind zu beziehen für 7.50 ℳ von Gebr. Muencke in Berlin. 3) Percy, Metallurgy, Gold and Silver. London 1880, p. 235. 4) Erlaubte Abweichungen bei neuen Gewichten in Berggeist 1869, Nr. 108.

A. Gewichte für Erze, Legirungen unedler Metalle u. s. w.

Grammgewicht.

1) Grammgewicht. Die Einheit, das Gramm, ist gleich dem Gewichte von 1 ccm Wasser bei 4° C. im luftleeren Raume und das Grammgewicht zerfällt in nachstehende Abtheilungen nach oben und nach unten:

1 g	= 1 g	1 g	= 1 g
10 „	= 1 dkg	0.1 „	= 1 dg
100 „	= 1 hg	0.01 „	= 1 cg
1000 „	= 1 kg[1]	0.001 „	= 1 mg

Zu trockenen Proben wägt man selten mehr als 50 g ein und das Auswägen geschieht bei Silber- und Goldproben resp. auf 1 und 0.5 mg (Milliêmes), zuweilen selbst auf 0.1 mg. Für Titrirproben bedarf es eines Satzes von 1 kg bis 0.010 g mit Milligrammreitern. Von Verbeek[2]) sind für ganz feine Wägungen Correctionsgewichte hergestellt, welche bei der Correctur der Wagenangaben zur bequemen und directen Ermittelung der Luftschwere dienen.

Centnergewicht.

2) Centnerprobirgewicht. Dasselbe, seit Einführung des französischen Maass- und Gewichtssystemes meist durch das Grammgewicht ersetzt, ist ein verjüngtes Handelsgewicht und pflegt, in den verschiedenen Ländern verschieden, die Eintheilung des letzteren zu haben; zuweilen erhält dasselbe aber auch eine abweichende, z. B. eine decimale, wie aus nachstehenden Beispielen hervorgeht:

a) Oberharzer Probircentner: 1 Ctr. = 5 g = 100 Pfd. à 10 Loth à 10 Quint = 10 000 Quint; kleinstes Gewicht für gewöhnlich 0.5 Quint = 0.25 mg, zuweilen 0.2 Quint = 0.1 mg.

b) Freiberger Probircentner: 1 Ctr. = 3.75 g = 100 Pfd. à 100 Pfdthle. = 10 000 Pfdthle.; kleinstes Gewicht 0.5 Pfdthle. = 0.1875 mg. Die Angabe der Gehalte an edeln Metallen im Centner geschieht nicht mehr nach Pfundtheilen, sondern nach Zehntausendtheilen, z. B. 7.48 Z. = 0.0748 Proc.

Nässprobirgewicht: 100 Ctr. à 3.75 g bis 1 Pfd. (Freiberg).

c) Oesterreichisches Centnergewicht.[3]) 1 Ctr. (verjüngtes Commercialgewicht) = 10 g = 100 Pfd. à 32 Loth à 4 Quentchen à 4 Denär; kleinstes Gewicht 1 Denär = 0.195 mg. Gewöhnlich wägt man nur 1/2 Ctr. = 5 g ein und macht die Proben doppelt.

Seit 1857 werden die Gehalte der Gold- und Silberkörner aus den Erzproben in Tausendtheilen eines Münzpfundes (Zollpfundes) ausgedrückt, indem 1 Ctr. = 100 Münz- oder Zollpfd. à 1000 Pfdtheile.

Man wägt wohl noch die Erzproben nach dem verjüngten Landesgewichte (Commercialgewichte) ein und die Gold- und Silberkörner nach dem Münzpfundgewichte aus, indem man die Schwere des Centners von letzterem im Vergleiche zu dem des ersteren nach dem wirklichen Verhältnisse des Handels- und Münz- oder Zollgewichtes von 560.11 : 500 proportional vermindert hat.

---

1) Verhältniss des Liters zum Kilogramm. — Liter vom griechischen λίτρα, Gewicht von 12 Unzen; Gramm von γράμμα, seltener γραμμή, schon von Rhemnius Fannius zu Anfang des 4. Jahrhunderts angewandt. 2) Berggeist 1878, Nr. 9. (Muck, Reduction feiner Gewichtssätze in Fresen. Ztschr. 1869, S. 590.) 3) B. u. h. Ztg. 1871, S. 254.

d) Englisches Probirgewicht.[1]) Man bedient sich in England meist eines dem Apothekergewichte (Troy Weight) entlehnten Graingewichtes.

1 Troypfund = 12 Ounces (oz.) à 20 Pennyweights (dwts.) à 24 Grains = 5760 Grains (grs.) = 373.25 g. Als Einheit für das Probirgewicht nimmt man häufig 1000 Grains = 64.8 g, mit Unterabtheilungen bis zu $^1/_{1000}$ Grain, wägt dann gewöhnlich bei Erzen, Lechen u. s. w. 400 Grains (circa 26 g) Erz ein und bestimmt einen Bleigehalt bis auf 1 Grain (0.065 g), einen Kupfergehalt bis auf $^1/_4$ Grain (0.016 g) und einen Silbergehalt bis auf $\frac{1}{1000}$ Grain. Manche Probirer wenden 1 Unze = 480 Grains = 31.1 g Einwage statt 400 Grains an. Die cornischen Probirer nehmen z. B. für Kupfererze als Einheit des Probirgewichtes 400 Grains an, theilen diese Einheit in 100 Theile (Cents) und wägen bis $^1/_{16}$ Cent aus. Es sind dann

		Troy-Gewicht:			
Cents.		Grains.		Dwts.	Grains.
100	=	400	=	16	16.
50	=	200	=	8	8.
20	=	80	=	3	8.
10	=	40	=	1	16.
5	=	20	=	—	20.
1	=	4	=	—	4.
$^1/_2$	=	2	=	—	2.
$^1/_4$	=	1	=	—	1.
$^1/_8$	=	0.5	=	—	$^1/_2$.
$^1/_{16}$	=	0.25	=	—	$^1/_4$.

Die englischen Kupfererzwagen geben bei 500 Grains Belastung noch $^1/_{50}$ — $^1/_{20}$ Grain an.

Für Handelszwecke geben die englischen Probirer den von 400 Grains erhaltenen Metallgehalt bei Blei in Centnern (cwts.), Quarters (qs.) und Pfund (lbs.), bei Silber in oz., dwts. und grs. pro Tonne Erz an und bedienen sich hierbei behufiger Reductionstabellen, wie solche sich für Blei z. B. in Phillips Metallurgy, London 1852, p. 479 und für Silber p. 487 befinden. Da 1 Tonne = 20 Ctr. (cwts.) Handelsgewicht (Avoir du poids) à 4 Quarters à 28 Pfund à 16 Unzen à 16 Drachmen = 32666.6 Unzen Troygewicht, so entspricht 1 Unze Silber in der Tonne etwa 0.3 Pfdthln. Silber im Ctr. (1 Pfd. Avdps = 1.2152 Pfd. Troy = 453.598 g.)

Es entsprechen z. B.:

	per ton			
Proc.	Grains.	Oz.	dwts.	grs.
0.0001	15.68	0	0	15.68.
0.001	156.8	0	6	12.8.
0.01	1,568.0	3	5	8.0.
0.1	15,680.0	32	13	8.0.
1.0	156,800.0	326	13	8.0.
10.0	1,568,000.0	3266	13	8.0.

---

1) Percy, Metallurgy. Gold and Silver. Part I. London 1880, p. 235.

Bei Proben für edle Metalle (Münzproben u. s. w.)[1]) wägt man 12 Grains = 1 Probirpfund (absolutes Gewicht 5—16 Grains) ab, welches für Silber in 12 Unzen à 20 Pennyweights und diese in halbe Pennyweights getheilt wird, so dass $^1/_2$ Pennyweights = $^1/_{40}$ Theil von 1 Troygrain. Das Goldprobenpfund von 12 Grains wird eingetheilt in 24 Karat à 4 Grains und jedes Grain in Achtel, so dass $^1/_8$ Grain $^1/_{64}$ Troygrain entspricht.

e) Amerikanisches Probirgewicht. 1 Probirtonne = 29.166 g; 1 Tonne = 2000 Pfund Avoirdupoids (Handelsgewicht) à 7000 Troygrains (Apothekergewicht); 2000 × 7000 = 14 000 000 Troygrains in 1 Tonne Av.; 480 Troygrains = 1 Unze (oz.) Troy; 14 000 000 : 480 = 29.166 Troy ozs. in 2000 Pfd. Av., daher 29.166 mg in 1 Tonne Probirgewicht, und es verhalten sich 2000 Pfd. zu 1 Probirtonne, wie 1 Unze.Troygewicht zu 1 mg. Giebt z. B. 1 Probirtonne Erz 1 mg Silber oder Gold, so hat man 1 Unze Troy in 2000 Pfd. Av.

B. Münzgewichte für Legirungen edler Metalle.

Grammgewicht.

1) Grammgewicht. Für Silberfeinproben (Münzen, Brand- und Blicksilber u. s. w.) dient als Einheit des Probirgewichtes entweder 1 g oder $^1/_2$ g, jedesmal in 1000 Theile getheilt, indem man nur bis auf ganze Tausendstel auswägt. Für Goldproben wählt man als Einheit $^1/_2$ g, wie vorhin in 1000 Theile getheilt.

Mark- und Karatgew.

2) Mark- und Karatgewicht, ersteres für Silber-, letzteres für Goldproben früher angewandt, jetzt aber meist durch das Grammgewicht verdrängt.

Man rechnete das absolute Gewicht der für Münzen und den Silber- und Goldhandel früher in Deutschland fast allgemein gebräuchlichen köllnischen Mark = $^1/_2$ Pfd. köllnisch = 233.8555 g, nur in Oesterreich = $^1/_2$ Pfd. Commercialgewicht = 280.644 g. In England bestimmt man den Feingehalt des Goldes nach 24 Karats à 4 Grains, den des Silbers nach 12 Unzen à 20 dwts. à 24 grs.

Die vollständigen Unterabtheilungen des köllnischen Markgewichtes (Richtpfenniggewicht) sind folgende:

Mark.	Unzen.	Loth.	Karat.	Quintel oder Quentchen.	Pfennige oder Denär.	Grän.	Eschen oder Ass.	Reichs- od. Richtpfennige.	g
1	8	16	24	64	256	288	4352	65536	233.8555
	1	2	3	8	32	36	544	8192	29.2319
		1	1.5	4	16	18	272	4096	14.6159
			1	$2^2/_3$	$10^2/_3$	12	$181^1/_3$	$2730^2/_3$	9.7440
				1	4	$4^1/_2$	68	1024	3.6540
					1	$1^1/_8$	17	256	0.9135
						1	$15^1/_9$	$227^5/_9$	0.8120
							1	$15^1/_{17}$	0.0537

Als absolutes Gewicht der verjüngten Mark Probirgewicht nimmt

1) Mitchell, a Ma ual of practical Assaying. London 1868, p. 31. Percy, Metallurgy. Silver and Gold. Part I. London 1880, p. 253.

man $^1/_2$ bis 1 g, wählt als Unterabtheilungen für Silberproben Loth und Grän, für Goldproben Karat und Grän und wiegt bis auf $^1/_4$ oder $^1/_8$ Grän aus.

Apotheker-gewicht.

3) Apotheker- oder Medicinalgewicht. Zuweilen findet man auch Angaben nach dem früheren Apothekergewichte, weshalb die Eintheilung des vormals hannöverschen hier folgen möge:

Pfund.	Unzen. ℥	Drachmen. ʒ	Scrupel. ℈	Gran. gr.	g
1	12	96	288	5760	360.00
	1	8	24	480	30.00
		1	3	60	3.75
			1	20	1.25
				1	0.0625

Werkzeuge.

49. Werkzeuge zur Bedienung der Probiröfen (Ofengezäh). Man bedarf hölzerne oder eiserne, wohl rostartig durchbrochene Schaufeln zum Aufgeben des Brennmateriales; eiserne Haken, etwa 4 cm lang mit 60—80 cm langem Stiele von 8 mm Dicke und mit einem Ringe als Handhabe am Ende, zum Nachstockeln der Kohlen im Holzkohlenmuffel-, Wind- und Gebläseofen; Eisenkrücke, 8 cm breit und 5 cm hoch mit 32 cm langem Stiele, am Ende breit geschlagen und mit einem Loche zum Aufhängen versehen, zum Reinigen der Muffel, Ausräumen der Asche u. s. w.; bei Steinkohlenmuffelöfen ein vorn spitzes, hinten mit einem Knopfe versehenes Räumeisen von 1.5 m Länge und 13 mm Dicke, sowie eine 9 cm breite und 6.5 cm hohe Eisenkrücke mit 1.3 m langem Stiele zum Aufräumen des Rostes und der Kohlen auf demselben; Kohlensieb mit 1 cm weiten Maschen; Aschensieb mit 3 mm weiten Maschen; Handblasebalg.

Geräthschaften.

50. Geräthschaften[1]) zur Vorbereitung des Probirgutes. Hierher gehören solche

z. Nehmen.

1) zum Nehmen des Probirgutes (S. 10): kleine Eisenlöffel von 4 cm Durchmesser in horizontaler und rechtwinkeliger Stellung zum etwa 90 cm langen Stiele, mit Loch zum Aufhängen; Meissel, Hohlmeissel und Bohrer zur Probenahme von Legirungen nebst Granulirkessel oder blanker Eisenplatte zum Ein- oder Ausgiessen von Legirungen; hohler blecherner Halbcylinder für Schliege; blanker Eisenstab zum Holen von Spanproben; Schaufeln, Tröge oder Kästen von Holz oder Eisen zur Aufnahme von Probestücken oder Schliegen; Loupe[2]) zur Untersuchung der Erzbeschaffenheit u. s. w.; Schraubstock u. s. w.

z. Trocknen.

2) Zum Trocknen des Probirgutes (S. 17) u. s. w.: Eisenblecherne Trockenpfanne mit Stiel, etwa 28 cm lang, 22 cm breit und 6 cm hoch; eiserne Rührspatel; Trockengestell mit Drahtnetz zur Aufnahme der Trockenpfannen; gusseiserne Trockenscheibe

1) Probirgeräthschaften, Werkzeuge u. s. w. u. a. zu beziehen von C. Osterland in Freiberg. — Gewöhnlich aus Messing oder Kupfer bestehende Geräthschaften werden jetzt zweckmässig aus Fleitmann'schem Nickelbleche oder nickelplattirtem Eisenbleche hergestellt. 2) Lupen, Mikroskope u. s. w. u. a. von Schmidt und Haensch, sowie Schieck in Berlin.

(S. 17, 85); kupfernes Wasserbad (S. 17, 83); kupfernes Luftbad (S. 17, 84); Dampftrockenapparate (S. 84); Exsiccatoren (S. 134).

3) Zum Zerkleinern des Probirgutes[1] (S. 18): Flache Reibschale *A* von Gusseisen mit Schnauze *a* und Reiber B (Taf. VI, Fig. 116, 117), desgl. halbkugelförmige Reibschalen mit Pistill (Taf. VI, Fig. 115) in 2 Grössen, von etwa 11 cm lichter Weite und 6 cm Tiefe und resp. von 15 und 10 cm, letztere auch wohl von Messing gefertigt, zum Aufreiben der Röstproben, Zusammenreiben der Beschickung u. s. w.; Mörser (wohl an Zapfen aufgehängt, zum Umdrehen, Schemnitz) mit hölzernem Schliessdeckel von verschiedenen Dimensionen, z. B. von 24 cm Weite und 26 cm Tiefe nebst 6 cm hoher Ausweitung zur Aufnahme des Deckels und resp. 20 und 21 cm, ersterer mit einem 1.2 m langen und unten 8 cm dicken Stampfer; für sehr harte Körper Achatreibschalen oder Stahlmörser (Taf. VI, Fig. 118), aus einer Stahlplatte *a* mit 6 mm betragender Vertiefung zur Aufnahme eines hohlen Eisencylinders *b* von 24 mm Weite und 21 mm Höhe bestehend, in welchem die Substanz mittelst Hammerschlägen auf einen darein passenden Stahlcylinder *c* von 45 mm Höhe und 18 mm Dicke zerkleinert wird; man kann dem Mörser auch grössere Dimensionen geben; Hämmer (Taf. VI, Fig. 121 b) von verschiedener Schwere mit einer quadratischen Bahn, am anderen Ende zugeschärft; zum Zerschlagen der Probirgefässe gusseiserne Unterlagsplatten und Ambösse *a* (Taf. VI, Fig. 120 a) von quadratischer oder oblonger Form, z. B. 7—8 cm Quadr., da wo sie aus dem hölzernen Ambosstock *b* herausragen, mit einer Eisenscheibe *c* umgeben, deren Rand etwas aufgebogen ist; zum Ausplatten von Legirungen (z. B. bei Münzproben) ein gut polirter Stahlambos von 8—9 cm Durchmesser nebst Hammer (Taf. VI, Fig. 121 a) mit polirter quadratischer und runder Bahn, erstere mit gebrochenen Ecken; der Ambos wird mit einem Kasten überdeckt und von Zeit zu Zeit mittelst auf Holz gespannten Leders abgerieben, den Ambosstock überzieht man oberhalb mit dicker weisser Pappe; bei Goldproben ein kleines Walzwerk (Taf. VI, Fig. 119): *a* Walzen, durch Federn *b* aus einander gehalten, mittelst der Schraube *c* stellbar und mittelst der Handhabe *d* und des Getriebes *e* zu bewegen, wobei der Fuss *f* auf einem Tische mit Zwingen befestigt ist; gewöhnliche und Stockschere, verschiedene Feilen, Raspeln und Kneifzangen mit innen glatten und rauhen Flächen u. s. w.

3. Zerkleinern.

4) Zum Sieben (S. 18): Gröbere und feinere cylindrische Haar- und Messingdrahtsiebe, erstere z. B. mit etwa 14 Löchern pro cm, letztere mit 12—32, die feinsten mit 40 Löchern pro cm (S. 18). Zur Verhütung des Verstäubens versieht man das Sieb mit einem Papierdeckel und setzt dasselbe wohl in einen hölzernen Untersatz mit Lederboden (Kapsel), wobei aber leicht Erztheilchen in der Fuge zwischen Lederboden und Holzwand sitzen bleiben, sich bei einer folgenden Siebung loslösen und in das Probirgut gehen, weshalb man besser kugelförmige, aus zwei Hälften bestehende Siebe von Messingdraht anwendet.

4. Sieben.

---

1) Gruner's Dampfturbine zur Bewegung von Rühr- und Reibevorrichtungen in Dingl. 198, 487.

z. Schlämmen.

5) Zum Schlämmen (S. 19): Bechergläser, Glascylinder, hölzerne Sichertröge von verschiedener Grösse (Taf. VI, Fig. 120, 121), Spitzgläser (S. 20).

z. Einwägen.

6) Zum Einwägen (S. 21): Nickelblech- oder Messingpincetten mit spitzen Endbacken (Taf. VI, Fig. 122) zum Fassen der Gewichte, Schälchen, Metallkörner, Metallschnitzeln u. s. w. beim Arbeiten mit der Kornwage; die Endbacken *a* bestehen auch aus Elfenbein oder Knochen und sind gerade oder gekrümmt; zuweilen statt vorn spitz halbkugelförmig behufs bequemeren Fassens und mehr Schonung der Gewichte; messingene Pincette (Taf. VI, Fig. 123), mit stumpferen Spitzen zum Fassen der Gewichte und Könige beim Arbeiten mit der Vorwage; Fig. 123a Pincette, bei englischen Kupferproben gebräuchlich; messingene Probenlöffel (Taf. VI, Fig. 124); Exsiccator[1]), ein mit Chlorcalcium und einem Dreifuss von Eisendraht oder Glas versehener und mit einer mattgeschliffenen Glasplatte dicht verschlossener Glascylinder von etwa 66 mm Weite und 11 cm Höhe, in welchem man das Gefäss mit geglühter Substanz vor dem Wägen erkalten lässt, wenn dieselbe leicht Feuchtigkeit anzieht, oder eine mit concentrirter Schwefelsäure, Chlorcalcium, Aetzkali oder Aetznatron versehene Schale *c* (Fig. 65), auf welcher in dem auf einem Drahtdreiecke oder Drahtnetze stehenden Schälchen *d* die zu trocknende Substanz sich befindet und über welche eine auf einer mattgeschliffenen Glasplatte *a* stehende Glocke *b* gestülpt ist. — Sehr bequem ist Scheibler's Exsiccator (Fig. 66), ein weiterer Glascylinder *a* mit aufgeschliffenem Deckel *b*, in dessen centraler Oeffnung *c* im Boden ein engerer Glasconus *d* angelöthet ist. Letzterer enthält die trocknende Substanz (Schwefelsäure, Chlorcalcium u. s. w.) und auf den Boden des weiteren Cylinders legt man ein Drahtnetz, auf welchem der Tiegel u. s. w. mit der zu trocknenden Substanz zu stehen kommt. — Die Anziehungskraft für Wasser ist am stärksten bei Aetznatron, dann folgen Aetzkali und zuletzt Chlorcalcium.[2]) — Haarpinsel oder seidene Lappen zum Abwischen der Wagschalen und Schälchen, welche mit den blossen Fingern nicht berührt werden dürfen; Glanzpapier und Skarnitzel, aus Quadraten oder Dreiecken von feinem Briefpapier kunstgerecht hergestellte Dütchen zur Aufnahme von Legirungen u. s. w.; Uhrgläser zwischen einer Messingzwinge (Taf. VII, Fig. 150); Schiffchen von dünnem Messingblech (Taf. VI, Fig. 113) oder Porzellan (Taf. VI, Fig. 114); Glasröhrchen mit Korkstöpseln, das Probirgut enthaltend, mit demselben und nach Ausschüttung eines Theiles desselben zu wägen; Libelle

Fig. 65.

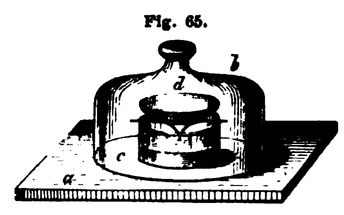
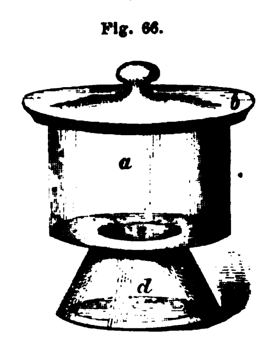


Fig. 66.



1) Rohrbeck's illustr. Catalog 1880, S. 69. Muencke's Preisverzeichniss 1879, S. 61.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 409.

zum Richtigstellen der Wage u. s. w.; 10 cm weite und 2 cm tiefe Kupferschale zum Aufnehmen der Metallschnitzeln beim Zerschneiden der Legirungen u. s. w.

z. Beschicken.

7) Beim Beschicken (S. 23): Kupferne Mengkapseln von verschiedener Gestalt und innen recht glatt (Taf. VI, Fig. 126); Reibschalen von Gusseisen (Taf. VI, Fig. 115), Messing, Bronze, Porzellan oder Serpentin; Mengspatel von Messing, Horn u. s. w. an den Enden ausgeplattet; Messingtrichter mit Handhabe zum Aufsetzen auf die Tuten behufs Einschüttens von Probirgut; Borstenpinsel; Messinglöffel von bestimmtem Inhalte zum Abmessen verschiedener Mengen silberfreien Kornbleies, mit Ziffer auf dem Stiele, andere zum Abmessen des Flusses; Salzbrenner von Eisenblech, 30 cm lang, 22 cm breit und 9 cm tief, mit Deckelklappe, zum Verknistern (Verkrachen) des Kochsalzes; Probirstein[1]) zur Prüfung der edlen Metalle und ihrer Legirungen durch den Strich, ein Stück harter, schwarzer, glatt geschliffener Basalt oder Kieselschiefer, auf welchem man mittelst der Probirnadeln von bestimmtem Metallgehalte Striche macht, daneben Striche von der zu untersuchenden Legirung und die Farbe beider vergleicht; bei Goldproben müssen die Striche noch mit Säure behandelt werden. Zur Entfernung der Striche vom Steine bestreicht man sie mit Oel, reibt mit Kohle und wischt ab.

51. Geräthschaften zum Transport der Probirgefässe in und aus dem Ofen und zum Manipuliren im Ofen.

Geräthschaften.

z. Anfassen der Probirgefässe.

1) Zum Anfassen der Probirgefässe dienen: eiserne Klüfte, steif gehämmert, mit geraden Enden (Taf. VII, Fig. 127), wohl mit Holzfutter am oberen Theile zum Anfassen und von verschiedener Länge, z. B. 50—60 cm bei Münzöfen und 80—100 cm bei grösseren Muffelöfen; Gabelkluft, mit einem hufeisenförmigen Arm (Taf. VII, Fig. 128) zum sichern Herausnehmen und Ausgiessen der Ansiedescherben, unter deren Ausschnitt am Boden das gabelförmige Ende geschoben wird, während man den andern geraden Arm auf den Scherben aufdrückt; Tiegelzangen[2]) von verschiedener Einrichtung und Grösse (Taf. VII, Fig. 130), bei Wind- und Gebläseöfen in Anwendung; Fig. 130d bei der englischen Kupferprobe gebräuchlich; Probenbretter mit Handhabe zum Transport der Probirgefässe an den Ofen, z. B. 43 cm lang, 27 cm breit und 2 cm dick; kleine Probenbleche mit Griff und Vertiefungen, z. B. von 14 cm Länge und Breite mit neun 28 mm weiten Löchern, bei Münzproben, Gaarkupferproben u. s. w. zur Aufnahme des Skarnitzels und der zugehörigen Bleischweren.

z. Manipuliren im Ofen.

2) Zum Manipuliren im Ofen während des Röstens, Schmelzens u. s. w. braucht man: Rührhaken oder Rührspatel beim Rösten, letztere z. B. bei der cornischen Kupferprobe in Gestalt eines schmiedeeisernen oder stählernen Stabes von 60—61 cm Länge, mit einem Ringe zum Aufhängen am oberen Ende und am unteren zu einem 10 cm langen und 20 mm breiten Spatel ausgeschmiedet; eiserner Löffel

---

1) Chaudet-Hartmann's Probirkunst 1838, S. 142. Dingl. 123, 366. Bair. Industr.- u. Gew.-Bl. 1869, S. 130. Kick, Techn. Blätter 1873, S. 35. Fresen. Ztschr. 1878, S. 142. Ann. de Chem. et Phys. 1875. 2) Villard's Tiegelzange in Dingl. 186, 383.

von 40 mm Durchmesser mit 80—90 cm langem Stiele zum Nachtragen von Substanzen (Kohlenstaub, Borax u. s. w.); Eintrags- oder Backenkluft mit gekrümmten Enden (Taf. VII, Fig. 129) zum Aufsetzen von Metallkönigen auf Kapellen, Gaarscherben u. s. w.; Kühleisen (Taf. VII, Fig. 132) beim Abtreiben im grossen Muffelofen z. B. 9 cm lang, 7 cm breit und 1 cm dick mit 85 cm langem Stiele, und im Münzofen 5 cm lang, 4 cm breit und 7 mm dick, bei 70 cm langem Stiele.

Geräthschaften.

52. Geräthschaften zur Aufnahme und weiteren Zubereitung der aus dem Ofen genommenen glühenden Proben.

zur Aufnahme der heissen Gefässe.

1) Zur Aufnahme der glühenden Gefässe oder ihres Inhaltes dienen: Eiserne Probenbleche mit Stiel, entweder mit ebenem Boden (und dann zuweilen durch sich kreuzende Blechstreifen in kleine Quarrés getheilt) oder mit 4 cm weiten, fast halbkugelförmigen Vertiefungen (Buckeln) (statt der Bleche mit eingehämmerten oder gestanzten Vertiefungen wendet man auch wohl Eisenplatten von etwa 26 mm Dicke mit eingebohrten Vertiefungen an, wie in Schemnitz). Solche Buckelbleche aus Eisen oder Kupfer werden Giessbleche genannt, wenn man den Inhalt der mit der Gabelkluft gefassten Ansiedescherben in die Buckeln entleert, nachdem dieselben mit Röthel oder Kreide ausgestrichen und das Blech gehörig angewärmt worden; bei kupfernen oder messingnen Giessblechen bleibt wegen geringerer Wärmeleitung, also minder plötzlichen Erstarrens, weniger Blei mechanisch in der Schlacke zurück, als bei eisernen; Giessbleche für 42 Löcher von 40 mm Weite und 20 mm Tiefe haben z. B. 44 cm Länge und 38 cm Breite bei 30 cm langem Stiele, für 30 Löcher 27 cm Breite und 22 cm Länge mit 20 cm langem Stiele; ein kleines messingnes Probenblech für Münzproben hat z. B. 12 cm Breite und 15 cm Länge, mit dem Stiele an der langen Seite, mit je 4 Vertiefungen in zwei Reihen, dazwischen 2 Spähelöcher *a*, durch welche man beim Vorhalten des Bleches vor das Gesicht zum Schutze gegen die Hitze die treibenden Proben wahren kann (Taf. VII, Fig. 134); auch wendet man wohl mit runden oder schlitzförmigen Späheöffnungen und Handhabe versehene Holzbretter (Spiegel) an; bronzene, guss- oder schmiedeeiserne Eingüsse von verschiedener Grösse, z. B. für Bleiproben, cornische Kupferproben (Taf. VII, Fig. 133), die Eingussschale wohl mit einer Rinne in Verbindung zur Erzielung von Metallstangen (Zinn).

zur weiteren Zubereitung der Proben.

2) Zur weiteren Zubereitung der aus dem Ofen genommenen und erkalteten Proben sind erforderlich: Röstspatel (Taf. VI, Fig. 125) mit hölzerner Handhabe *c*, Stahlschneide *a* zum Ablösen des Röstgutes vom Scherben und Knopf *b* zum Aufreiben desselben (S. 32); grössere und kleinere Hämmer mit Schneide und quadratischer Bahn von etwa 24 mm Seite und kleiner, zum Zerschlagen der Probirgefässe auf einer Eisenplatte oder einem nicht polirten, quadratischen Ambos in Holzgestell von etwa 7 cm Seite; Eisen- oder Bleibleche (Silberkornbleche) mit mittelst Hammers und Bunzens eingeschlagenen halbkugelförmigen Vertiefungen von 3 mm Weite, z. B. 12 cm lang, 63 mm breit mit 200 Löchern zur Aufnahme der Silberkörner aus der Kapelle; zur Aufnahme der entschlackten Blei-, Kupfer-, Zinnkönige u. s. w. dienen Giessbleche oder Holzbrettchen mit grös-

seren Vertiefungen und Stiel; Kornzange (Taf. VII, Fig. 134a) zum Ausstechen der Silberkörner aus der Kapelle, gut schliessend, entweder am Ende halbkugelig mit hervorragender Spitze oder gerade abgeschnitten; Kornbürste (Taf. VII, Fig. 133a), eine Messingröhre *a*, auf beiden Seiten mit steifen Schweineborsten *b*, zum Abbürsten der mit der Kornzange gefassten Silberkörner; Magnetstab, etwa 10 cm lang, 6 mm breit und dick, z. B. für Roheisenproben u. s. w.; Ramme zum Prüfen der Eisenkönige auf ihre Festigkeit, indem man ein durch einen Federdruck gelöstes Stahlgewicht von einer gewissen Höhe auf die stählerne Unterlage, wo der König liegt, fallen lässt.

Geräthschaften für nasse Proben.

53. Geräthschaften für nasse Proben. [1]) Hierher gehören unter andern: Stative für Trichter, Büretten (Taf. VII, Fig. 135), Digerirkolben, Retorten und Röhren u. s. w., im Wesentlichen in einer an einem Stabe auf und nieder schiebbaren oder daran anschraubbaren Zwinge bestehend; Holzklemmen [2]) (Taf. VII, Fig. 136) mit Charnier *a*, Feder *b* und Korkeinlage *c* zum Fassen heisser Gefässe; kleine eiserne oder messingne Tiegelzangen (Taf. VII, Fig. 131), wohl mit auswechselbaren Porzellangreifern; Chablonen für Filter; Aräometer; Thermometer [3]); kupferne Blase mit Schlangenrohr zur Herstellung von destillirtem Wasser; gusseiserne oder kupferne, innen verzinnte ein- oder zweischnauzige Wasserkessel mit glattem Boden; Korkbohrer, wenn nicht gleich Kautschukkorke mit Löchern zu Gebote stehen u. a.

V. Abschnitt.

Probirreagentien.

Zweck.

54. Allgemeines. Zur Zerlegung des Probirgutes sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege bedarf es in den meisten Fällen eines Zusatzes von Reagentien von verschiedenem Grade der Reinheit. [4]) Die hauptsächlichsten derselben sollen im Nachstehenden nach ihrer Wirkungsweise aufgeführt werden.

---

1. Capitel.

Reagentien auf trockenem Wege.

Wirkung der Reagentien.

55. Allgemeines. Hinsichtlich ihrer Wirkungsweise lassen sich die Reagentien oder Zuschläge eintheilen in: reducirende, oxydirende, solvirende, präcipitirende, concentrirende, ver-

---

1) Bezugsquellen: die S. 121 angeführten Firmen. — Siehe auch: Arendt, Technik der Experimentalchemie. Leipzig 1880. 2) Klemmen von Muencke in Dingl. 225, 387. 3) Thermometer, Aräometer u. s. w. u. a. von Ch. F. Geissler Sohn, R. Fuess und J. C. Greiner sen. u. Sohn in Berlin. 4) Ueber Prüfung der Reagentien auf Verunreinigungen siehe: Bolley, Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen. 5. Aufl. 1880. Bezugsquellen für Reagentien u. a.: Chemische Fabrik, vormals E. Schering in Berlin, Th. Schuchardt in Görlitz.

flüchtigende und als Bedeckungsmittel dienende Zuschläge. Manche derselben wirken gleichzeitig in mehrfacher Weise, z. B. oxydirend und solvirend (weisser Fluss), reducirend, solvirend und entschwefelnd (schwarzer Fluss) u. s. w.

Aufbewahrung.

Je nach ihren hygroskopischen Eigenschaften werden die Reagentien in verschlossenen Glas- oder Steinzeuggefässen, in mit einem Deckel versehenen Porzellan- oder Holzbüchsen u. s. w. aufbewahrt.

Reducirende Zuschläge.

56. Reducirende Zuschläge. Dieselben sollen oxydirten Körpern ihren Sauerstoff entweder vollständig (Reduction) oder nur theilweise (Desoxydation) entziehen. Bei Schmelzprocessen macht ein zu grosser Zusatz von Kohle oder kohlenstoffhaltigen Substanzen die Masse zu strengflüssig, so dass sich die reducirten Metalltheilchen nicht gehörig vereinigen, weshalb man solche reducirenden Zusätze bei Schmelzzeugen meist nur gemeinschaftlich mit Flussmitteln (Potasche und Mehl, schwarzer Fluss u. s. w.) giebt, welche beim Flüssigwerden als Medium zur Vereinigung der ausgeschiedenen Metallkörnchen dienen. Kohlenstoffhaltige Beschickungen thut man zweckmässig wegen Aufblähens durch Kohlenoxydgasentwickelung (Flammen der Proben) in geräumige Probirgefässe (Tuten, Tiegel); in Scherben dürfen sie bei nur allmählich gesteigerter Temperatur erhitzt werden.

Die hauptsächlichsten Reductionsmittel sind folgende:

Holzkohle.

1) Holzkohle, theils als Pulver für sich (Röstproben) oder anderen Zuschlägen (Potasche, Soda u. s. w.) beigemengt oder als Auskleidung der Schmelztiegel (S. 96, Fig. 35), theils in Stückchen von etwa 15—20 mm Würfelseite über der Kochsalzdecke. In letzterem Falle hält das Kohlenstückchen durch Bildung einer reducirenden Atmosphäre von Kohlenoxydgas die äussere Luft vom Schmelzgute ab, zerlegt die aufsteigende Kohlensäure und wirkt beim Niedersinken in dem flüssig gewordenen Kochsalze, mit der gebildeten Schlacke in Berührung kommend, auf etwa verschlackte Metalle reducirend. Zu grosse Kohlenstücke saugen zu viel Kochsalz ein und es kann dann an Deckmittel für die Probe fehlen.

Der Potasche und Soda mengt man wohl 10—25 Proc. Kohlenstaub je nach der vorliegenden Wirkungsweise bei, nachdem beide Substanzen vorher durch ein feines Sieb geschlagen sind.

Wegen ihrer Feuerbeständigkeit erhöht ein zu grosser Kohlenzusatz die Strengflüssigkeit der Beschickung, weshalb man in manchen Fällen (Eisen- und Zinnprobe) statt einer Einmengung von Kohle zwischen die Zuschläge die Anwendung eines mit Kohle ausgefütterten Tiegels vorzieht (S. 96).

Man wählt zur Bereitung von Kohlenstaub völlig verkohlte Stücke, am besten von Buchenkohle aus, zerkleint dieselben, siebt durch ein Haarsieb (S. 18) und bewahrt das Pulver möglichst trocken auf.

Cokespulver.

2) Cokes- und Anthracitpulver, zuweilen statt Kohlenstaub angewandt, möglichst aschen- und schwefelfrei.

Graphit.

3) Graphit[1]) in Pulverform, wegen seiner schwereren Verbrenn-

1) Kerl, Thonwaarenindustrie 1879, S. 84. Oest. Ztschr. 1879, Nr. 21. Werthbestimmung in B. u. h. Ztg. 1868, S. 365. Fresen. Ztschr. 1875, S. 394. Analysen von böhmischem Graphit in Dingl. 239, 413 und Oest. Ztschr. 1881, S. 220.

lichkeit und, infolge dessen, anhaltenderen Wirkung dem Kohlenpulver beim reducirenden Rösten namentlich arsen- und schwefelhaltiger Kupferverbindungen vorzuziehen. Blättriger und schuppiger Graphit verbrennt zu schwer und ist deshalb weniger verwendbar, als milder.

Der natürliche Graphit enthält mehr oder weniger (1—50 Proc.) störende unorganische Bestandtheile (hauptsächlich Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, weniger Kalkerde), deren Quantität man entweder durch Verbrennen einer gewogenen Menge von Graphit direct erfährt oder indirect durch Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in $^1/_2$ g Graphit nach der Berthier'schen Probe (§ 250) mittelst Bleiglätte.[1]

Nach Ziureck eignet sich der dichte sibirische Graphit mit 5 bis 6 Proc. Asche zu Tiegelmassen sehr gut und steht in dieser Beziehung mit dem ceylonschen gleich, übertrifft den cumberländer und sehr weit den peczorischen und passauer Graphit. Nach der Oesterreichischen Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen Nr. 51 von 1865 sollen alle diese Sorten gegen den böhmischen Graphit bei Krumau stark in den Hintergrund treten.

Unreiner Graphit kann für dokimastische Zwecke auf verschiedene Weise gereinigt werden, z. B. nach Löwe[2] durch Glühen mit der doppelten Menge kohlensauren Kalis in einem bedeckten Thontiegel, Ausziehen des gebildeten kieselsauren Kalis durch Kochen mit heissem Wasser, Digestion des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure, Filtriren, Aussüssen und Trocknen des Rückstandes. Durch dreimalige Wiederholung dieser Operationen erhielt Gottschalk[3] ein aschenfreies Product. Brodie[4] erhitzt das rohe Graphitpulver mit dem 2fachen Schwefelsäure und 7 Proc. chlorsaurem Kali im Wasserbade in einem gusseisernen Gefäss, bis sich keine chlorige Säure mehr entwickelt, bringt dann zur Entfernung der Kieselsäure etwas Fluornatrium hinzu, wäscht die Masse sorgfältig aus, trocknet und erhitzt bis zur Rothgluth, wobei sich die Graphitkörner aufblättern und in einen sehr fein zertheilten Zustand versetzt werden.

Winkler[5] glüht den feingepulverten Graphit mit der gleichen bis doppelten Menge von Soda und Schwefel, kocht die Masse mit Wasser aus, wäscht aus, behandelt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, wäscht mit Wasser, dann mit Salmiaklösung aus, um das Absetzen des Pulvers zu beschleunigen, kocht mit wenig Natronlauge, wäscht aus, trocknet und glüht.

Auch durch Erhitzen des Graphites bei Rothgluth in einer Retorte, wobei Eisenoxyd zu metallischem Eisen und schwefelsaure Salze zu Schwefelmetallen reducirt werden, und Behandeln der geglühten Masse mit Salzsäure lassen sich Eisen, Sulfate und kohlensaure Salze ausziehen.

Auf mechanischem Wege lässt sich der Graphit, namentlich schuppiger, nach Bessel[6] dadurch reinigen, dass man denselben mit 1—10 Proc. einer mit Wasser nicht mischbaren oder darin nicht auflöslichen Substanz (Fette, Petroleum, Ozokerit, Wachs, Paraffin, Harz u. s. w.) innig mengt, das Gemenge in Wasser einträgt und dieses in lebhaftes Kochen versetzt. Dabei steigen die Graphitblättchen empor und lassen sich abschöpfen, während die erdigen Bestandtheile am Boden bleiben. Goldschmidt[7] wendet bei derartigen Untersuchungen Kaliumquecksilberjodidlösung an.

Mehl.

4) Weizenmehl, seltener Stärkemehl ($C_6H_{10}O_5$), wirkt anderen Zuschlägen (z. B. Potasche, Soda) zugetheilt kräftiger reducirend als diesen beigemengter Kohlenstaub, weil bei der in höherer Temperatur

---

1) B. u. h. Ztg. 1864, S. 136. Kerl, c. l., S. 91. 2) Polyt. Centr. 1855, S. 1404. 3) Erdm. J. f. pr. Chem. 95, 326. 4) B. u. h. Ztg. 1862, S. 353. 5) Dingl. 182, 405. 6) Polytechn. Notizbl. 1878, Nr. 3. 7) B. u. h. Ztg. 1881, S. 19.

ohne Schmelzen und Aufblähen stattfindenden Verkohlung des Mehles sich der Kohlenstoff in der feinsten Vertheilung ausscheidet. Als Reductions- und Solvirungsmittel werden am häufigsten Gemenge von

Potasche u. Mehl.

Potasche mit 15—20 Proc. Mehl (z. B. bei Bleiproben) oder von Potasche oder wasserfreier Soda mit 30—35 Proc. Mehl (bei Kupferproben) und für kräftige Reductionen wohl mit noch mehr Mehl angewandt, bei Zinnproben z. B. wasserfreie Soda mit 50 Proc. Mehl. Potasche und Soda müssen mit dem Mehle aufs Innigste zusammengerieben und für Kupferproben völlig schwefelsäurefrei sein. Beim Erhitzen der mit Potasche und Mehl beschickten Schmelzproben zeigt sich gleich zu Anfang an der Mündung des Tiegels infolge der Mehlverkohlung eine gelbe stetige Kohlenwasserstoffgasflamme, nicht zu verwechseln mit der beim eigentlichen Flammen der Proben (S. 138) auftretenden zuckenden Kohlenoxydgasflamme.

Man zieht die angeführten Gemenge dem unten erwähnten, ganz ebenso wirkenden schwarzen Flusse häufig vor, indem letzterer kostspieliger ist und wegen seiner sehr hygroskopischen Eigenschaften öfters frisch bereitet werden muss, wobei sich brenzlige, übelriechende Gase entwickeln.

Kolophonium etc.

Aehnlich wie Stärkemehl wirkt das theurere Kolophonium, sowie auch fette Oele, Talg, Zucker u. s. w., welche aber bei der Verkohlung sich stark aufblähen und deshalb seltener, zuweilen wohl noch beim reducirenden Rösten angewandt werden.

Cyankalium.

5) Cyankalium [1], KCN oder KCy mit 64.1 K und 35.9 Cy, ein schon bei niedriger Temperatur sehr energisch wirkendes Reductionsmittel, indem sich cyansaures Kali bildet; u. a. bei Zinn- und Bleiproben angewandt. Giftig und leicht zerfliesslich. — Gelbes Blutlaugensalz $K_4Fe(CN)_6$ oder $2\,KCy + FeCy_2 + 3\,H_2O$ giebt beim Erhitzen ein Gemenge von Kohleneisen, Eisenoxyduloxyd, freiem Kohlenstoff und wenig Cyankalium, welches letztere sich durch Wasser nicht ausziehen lässt. [2] Das Reagens wirkt auch als kräftiges Entschwefelungsmittel.

Weinstein.

6) Weinstein [3] im rohen und gereinigten Zustande (Cremor tartari), $KC_4H_5O_6$. Ersterer, welcher sich in rothen oder grauen Krusten in den Weinfässern absetzt und aus saurem weinsauren Kali mit 20 Proc. und mehr Verunreinigungen (Kalktartrat, Hefe, Farbstoffen u. s. w.) besteht, besitzt eine grössere Reductionskraft als letzterer; bei beiden wirken auch die beim Verkohlen entweichenden kohlenstoffhaltigen Gase und Dämpfe reducirend. Beim Verkohlen des rohen Weinsteins erhält man 35—36 Proc. Rückstand mit 15.5 Proc. Kohle und etwa 4 Proc. kohlensaurem Kalk, bei gereinigtem 37—38 Proc. Rückstand mit 7 Proc. Kohle und 6 Proc. kohlensaurem Kalk. Weinstein wirkt kräftiger reducirend, als schwarzer Fluss, giebt aber leicht zu strengflüssige Schlacken und eignet sich deshalb besonders da, wo viel Reductions-, aber wenig Flussmittel erforderlich ist. Man reinigt den Weinstein von Kalk, Phosphorsäure u. s. w. durch Digestion von 10 Thln. desselben mit 10 Thln. Wasser, dem 1 Thl. Salzsäure zugesetzt worden, filtrirt ab und

---

1) Darstellung von reinem Cyankalium in Dingl. 182, 255. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 444. 3) Fresen. Ztschr. 7, 149.

wäscht den Rückstand so lange mit Wasser aus, bis Silbernitrat das mit Salpetersäure versetzte Filtrat nicht mehr trübt.

Schwarzer Fluss.

7) Schwarzer Fluss, ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle, dadurch erhalten, dass man ein Gemenge von Salpeter mit dem 2—3fachen Weinstein (roher Fluss) nach und nach in einen glühenden Eisen- oder Thontiegel einträgt, nach jedem Zusatze einen Deckel lose aufsetzt und wegen Entwickelung brenzliger Stoffe unter einer gut ziehenden Esse verpuffen lässt, worauf man die noch heisse schwarze Masse (schwarzer Fluss) pulvert, siebt und wegen ihrer starken hygroskopischen Eigenschaft in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewahrt, wenn man es nicht vorzieht, den Fluss öfters frisch zu bereiten und dazu den rohen Fluss, der auch wohl direct zum Probiren angewandt wird, aufbewahrt zu erhalten. Bei dem Verpuffen oxydirt der Salpeter theilweise die organischen Bestandtheile des Weinsteins, wobei ein Theil des Kohlenstoffs in Kohlensäure übergeht und kohlensaures Kali bildet, während ein anderer Theil desselben bei der angewandten beschränkten Salpetermenge nicht zur Verbrennung kommt, sondern sich in höchst fein zertheiltem Zustande abscheidet und mit dem kohlensauren Kali mengt. Je nach der Reinheit der angewandten Ingredienzien (roher oder gereinigter Weinstein, raffinirter oder Rohsalpeter) enthält der schwarze Fluss mehr oder weniger schwefelsaure Salze und Chlorverbindungen. Die Masse kann auch durch einen glühenden Eisenstab oder eine glühende Kohle zum Verpuffen gebracht werden. Auch kann man das Gemenge in eine Tute fest eindrücken, letztere auf die breite Fläche aufstellen und dann die Spitze anzünden, wobei die Masse nach unten fortglimmt.

Der schwarze Fluss kann als Fluss-, Entschwefelungs- und Reductionsmittel dienen, in welchem letzteren Falle die innige Beimengung der Kohle wirksamer ist, als bei einem Gemenge von Potasche oder Soda mit 10—25 Proc. Kohlenstaub, während sich dagegen der schwarze Fluss durch ein in der Anwendung bequemeres Gemenge von Soda oder Potasche und Mehl (S. 140) ersetzen lässt. Ausser als Reductionsmittel wirkend, befördert der Kohlenstoff die Entschwefelung, indem er zur Umwandlung des Kalis in Kalium beiträgt, desgleichen die solvirende Wirkung dadurch, dass derselbe die Entfernung der Kohlensäure durch Kohlenoxydgasbildung beschleunigt und somit das Kali frei macht. Dieses scheidet als starke Base die Oxyde aus, so dass sie durch Kohle leichter reducirt werden können.

Je nachdem der schwarze Fluss zu dem einen oder andern der angegebenen Zwecke verwandt werden soll, verändert man seine Zusammensetzung. Kommt es auf eine kräftige Reduction an, so nimmt man auf 1 Salpeter 3 Weinstein und erhält ein Product mit etwa 12 Proc. Kohle und 6 Proc. kohlensaurem Kalke aus dem Weinstein; bei $2^1/_2$ Proc. Weinstein auf 1 Salpeter enthält er etwa 8 Proc. Kohle und 5 Proc. kohlensauren Kalk, und soll hauptsächlich eine solvirende Wirkung erzielt werden, so nimmt man auf 1 Salpeter nur 2 Weinstein zur Erzielung eines Productes mit etwa 5 Proc. Kohle und 4 Proc. kohlensaurem Kalke. Zu viel ausgeschiedene Kohle macht die Masse strengflüssig. Ein kohlenstoffärmerer, sogenannter grauer Fluss, er-

folgt aus 3 Weinstein und 2 Salpeter. Roher Fluss ist beim Aufbewahren weniger hygroskopisch, als schwarzer und grauer.

Zur Bereitung von schwarzem Flusse für Kupferproben brauchte man z. B. im Mansfeld'schen bei Producten bis mit 40 Proc. Kupfer 7 Thle. Weinstein, von 40—50 Proc. 8 Thle. und von 50—70 Proc. 10 Thle. Weinstein auf 4 Thle. Salpeter. Zu Agordo nimmt man bei derartigen Proben um so mehr Salpeter, je reicher das Erz an oxydirtem Eisen, z. B. bei armen Kiesen auf 10 Weinstein 7 Salpeter, bei reichen Erzen und Lechen resp. 10 und 6 und bei Cementkupfer resp. 10 und 4.

Als Maassstab für die reducirende Kraft der genannten Reagentien nimmt Berthier die Bleimenge, welche beim Schmelzen von 1—2 g Reagens mit etwa 60 g Bleiglätte und 15 g Soda oder Potasche erfolgt. Dabei reducirt 1 Thl. Wasserstoff 104, reiner Kohlenstoff 34.31, ausgeglühte Holzkohle 31.81, gewöhnliche Holzkohle 28.00, Talg 15, Zucker 14.5, gedörrtes Stärkemehl 13, gewöhnliches Stärkemehl 11, Weinsteinsäure 6, Oxalsäure 0.90, schwarzer Fluss mit 2 Thln. Weinstein 1.40, desgleichen mit $2^1/_2$ Weinstein 1.90, mit 3 Thln. Weinstein 3.80; 94 Soda und 6 Holzkohle 1.80; 88 Soda mit 12 Holzkohle 3.60; 90 Soda mit 10 Zucker 1.40; 90 Soda und 10 Stärke 1.15; 80 Soda und 20 Stärke 2.30; roher Weinstein 5.60, gereinigter Weinstein 4.50, verkohlter reiner Weinstein 3.10; saures weinsteinsaures Kali 0.90; weisse Sodaseife 16 Thle.

Oxydirende Zuschläge.

57. Oxydirende Zuschläge. Als oxydirende Agentien kommen ausser atmosphärischer Luft zur Verwendung:

Kalisalpeter.

1) Kalisalpeter[1]), K_2O, N_2O_5 oder KNO_3 mit 46.56 K_2O und 53.44 N_2O_5; wird angewandt zur Bereitung von schwarzem, rohem und weissem Flusse, als Oxydationsmittel bei der englischen Kupferprobe (Cu^2S giebt mit Salpeter je nach der Menge des letzteren metallisches Kupfer oder auch Kupferoxyd), bei der Silbererz-Tiegelprobe, bei Chromproben u. s. w. Enthält als Verunreinigungen hauptsächlich, beim Probiren aber nicht wesentlich schadende, durch Silberlösung angezeigte Chloralkalien (0.003—0.005, selten bis zu 0.01 Proc. Chlor in Form von Chlornatrium, weniger Chlormagnesium), sehr selten noch Spuren von salpetersaurem Natron oder Magnesia und Sulfaten, und Spuren von mechanischen Beimengungen; ein Gehalt an schwefelsauren Salzen, durch Chlorbarium nachzuweisen, ist bei Anwendung desselben zur Darstellung von schwarzem Flusse für Kupferproben schädlich, indem sich verschlackbares Schwefelkupfer bildet. Kalkerde und Magnesia geben sich durch eine Trübung der Lösung mit kohlensaurem Natron zu erkennen; salpetersaures Kali, nach Böttger häufiger in dem aus Chilisalpeter dargestellten Kalisalpeter vorkommend, entfärbt nach der Ansäuerung mit Schwefelsäure Chamäleon, bläut Jodkaliumstärkekleister und scheidet aus Schwefelwasserstoff Schwefel ab. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich derselbe von dem angegebenen Grade der Reinheit herstellen. Je strahliger geschmolzener Salpeter im Bruche, um so reiner ist er; schon

1) Die Nitrate als Schmelzgrundmasse in ihrem Verhalten zu anderen feuerbeständigen Verbindungen in: Schott's Beiträge zur Kenntniss der unorganischen Schmelzverbindungen. Braunschweig 1881, S. 72.

$2^1/_2$ Proc. Natriumchlorid oder Natronnitrat verhindern ein solches Gefüge. Um unreineren Salpeter von dem oben angegebenen Grade der Reinheit zu erhalten, krystallisirt man denselben wiederholt um oder behandelt ihn mit wenig siedendem Wasser, wobei sich vorwaltend Salpeter löst, Chloralkalien aber grossentheils zurückbleiben. Man filtrirt in eine Porzellanschale, lässt krystallisiren und wäscht das Krystallmehl so lange mit kaltem Wasser aus, bis Chlorbarium und Silbernitrat keine Reaction auf das Filtrat mehr geben. — Der später zu erwähnende weisse Fluss wirkt wegen eines grösseren oder geringeren Gehaltes an salpetersaurem Kali auch oxydirend.

Salpeterprobe.

Die Prüfung des Salpeters[1]) besteht entweder direct in der Ermittelung seines Gehaltes an salpetersaurem Kali (Huss'sche Krystallisationsprobe, Riffauld's Laugprobe) oder nur seines Gehaltes an Salpetersäure auf volumetrischem Wege (Pelouze'sche Probe) oder durch eine Verflüchtigungsprobe (Reich's Verfahren), in welchem Falle es aber unbestimmt bleibt, an welche Basen die Salpetersäure gebunden ist, oder durch eine chemische Probe zur Ermittelung der fremden Bestandtheile.

a) Directe oder empirische Proben, in Salpeterfabriken weniger üblich.

Huss' Krystallisationsprobe.

α) Huss' Krystallisationsprobe auf salpetersaures Kali. Dieselbe beruht darauf, dass eine erkaltende Salpeterlösung von bestimmtem Procentgehalte bei einer bestimmten Temperatur nadelförmige Kryställchen von salpetersaurem Kali ausscheidet. Man wiegt in einem tarirten Becherglase auf einer Apothekerwage (S. 127) möglichst rasch, um die Wasserverdampfung zu vermindern, 100 g Wasser von etwa 45° R. (56° C.) ab, indem man zuletzt mittelst einer als Pipette gebrauchten Glasröhre geringe Wassermengen zufügt oder wegnimmt, und schüttet in das Wasser 40 g von dem sehr fein geriebenen, vollkommen (bei etwa 150° C.) getrockneten Salpeter. Unter Umrühren bringt man denselben, wobei eine sofortige Temperaturerniedrigung eintritt, rasch zur Lösung, filtrirt, wenn ein Rückstand bleibt, auf einem etwas erwärmten Trichter etwa die Hälfte der Flüssigkeit in ein kleines Becherglas und lässt das Filtrat unter stetem Umrühren mit der hinreichend starken Kugel eines in $^1/_4$ Grade R. eingetheilten Thermometers so weit erkalten, bis sich auf dem Boden des Glases kleine Nadeln von angeschossenem salpetersauren Kali zeigen. Man beobachtet dann die Krystallisationstemperatur am Thermometer und ersieht aus der umstehenden Huss'schen Tabelle (S. 144) den zugehörigen Procentgehalt an salpetersaurem Kali.

Es ist bei dieser Probe zu beobachten: dass das Lösewasser nicht zu heiss ist, damit die Wasserdampfung das Resultat nicht alterirt; dass die Abkühlung der Lösung behufs Krystallisation gleichmässig geschieht und zwar am besten unter stetem Umrühren, indem man das Becherglas in ein Gestell hängt oder auf eine dicke Papierunterlage auf Holz stellt; dass das Thermometer richtig ist, d. h. gerade eine Krystallisationstemperatur von $20^1/_4$° R. angiebt, wenn man 40 g chemisch reinen

1) Werther, in Erdm. J. f. pr. Chem., Bd. 52, S. 298. Ragsky, im Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 1851, S. 186. Fresenius, quant. Analyse. 6. Aufl. 2, 241.

trocknen Salpeter in 100 g Wasser löst und bis zur Krystallisation abkühlt. Sollte das Thermometer hierbei nicht genau diese Temperatur angeben, z. B. nur 20°, so muss zu allen Beobachtungen mit diesem Thermometer $\frac{1}{4}$° addirt werden. Man muss deshalb das Thermometer vor seiner Anwendung mittelst einer Probe mit chemisch reinem Salpeter und Lösungen von Salzgemischen mit bekanntem Salpetergehalte prüfen. Enthält der Salpeter merklich Chloralkalien, so fällt der Gehalt an salpetersaurem Kali nach dieser Probe zu gering aus, indem Wasser, welches Chloralkalien aufgelöst enthält, mehr Salpeter aufnimmt als reines und Salpeterkrystalle dann erst später erscheinen. Ein Gehalt an Natronsalpeter, auch wohl an schwefelsaurem Kali, bewirkt ein zu frühes Krystallisiren, ergiebt also den Gehalt an salpetersaurem Kali zu hoch, so dass man über 100 Proc. davon finden kann.

Krystall.-Temper. R.	Gehalt an salpeters. Kali. Proc.	Fortsetzung.		Fortsetzung.	
8	55.7	$12\frac{1}{4}$	68.2	$16\frac{1}{2}$	83.4
$8\frac{1}{4}$	56.3	$12\frac{1}{2}$	69	$16\frac{3}{4}$	84.4
$8\frac{1}{2}$	57	$12\frac{3}{4}$	69.8	17	85.4
$8\frac{3}{4}$	57.7	13	70.7	$17\frac{1}{4}$	86.4
9	58.4	$13\frac{1}{4}$	71.5	$17\frac{1}{2}$	87.4
$9\frac{1}{4}$	59.1	$13\frac{1}{2}$	72.4	$17\frac{3}{4}$	88.4
$9\frac{1}{2}$	59.8	$13\frac{3}{4}$	73.2	18	89.5
$9\frac{3}{4}$	60.5	14	74.1	$18\frac{1}{4}$	90.6
10	61.3	$14\frac{1}{4}$	75	$18\frac{1}{2}$	91.7
$10\frac{1}{4}$	62	$14\frac{1}{2}$	75.9	$18\frac{3}{4}$	92.9
$10\frac{1}{2}$	62.8	$14\frac{3}{4}$	76.8	19	94
$10\frac{3}{4}$	63.5	15	77.7	$19\frac{1}{4}$	95.2
11	64.3	$15\frac{1}{4}$	78.6	$19\frac{1}{2}$	96.4
$11\frac{1}{4}$	65	$15\frac{1}{2}$	79.6	$19\frac{3}{4}$	97.6
$11\frac{1}{2}$	65.8	$15\frac{3}{4}$	80.5	20	98.8
$11\frac{3}{4}$	66.6	16	81.5	$20\frac{1}{4}$	100.
12	67.4	$16\frac{1}{4}$	82.4		

Man entdeckt am einfachsten Natronsalpeter im Kalisalpeter, wenn man letzteren aus gesättigter Lösung auskrystallisirt, die Mutterlauge eindampft und abermals Kalisalpeter daraus anschiessen lässt, von der zweiten, nöthigenfalls dritten concentrirten Mutterlauge einen Tropfen auf einem Glasstreifen zur Krystallisation bringt und die Krystalle unter dem Mikroskope beobachtet. Während Kalisalpeter in Prismen, Chlornatrium und Chlorkalium in Würfeln mit Treppen sich zeigen, erscheint der Natronsalpeter in rhomboedrischer Form. Von Kalisalpeter und Kochsalz lässt sich Natronsalpeter noch durch sein abweichendes optisches Verhalten mit dem Polarisationsapparate unter dem Mikroskope unterscheiden. Man kann auch die Salpeterkrystalle mit Wasser befeuchten, einige Stunden stehen lassen, den zerflossenen Natronsalpeter auf einem Filter mit kaltem Wasser auswaschen, die zuerst erfolgende Flüssigkeit eindampfen, krystallisiren lassen und weiter verfahren, wie vorhin angegeben.

β) Riffauld's Laugprobe beruht darauf, dass eine abgewogene Menge Salpeter wiederholt mit einer gesättigten reinen Salpeterlösung bei einer bestimmten Temperatur ausgelaugt, nur die fremden Bestandtheile entlässt und reines Kalinitrat zurückbleibt. Man findet aber den Gehalt häufig bis $2^1/_2$ Proc. zu hoch.

b) Proben auf Salpetersäure.

Pelouze'sche Probe.

α) Pelouze's volumetrische Probe auf Salpetersäure. Dieselbe beruht darauf, eine bestimmte Menge Eisenoxydulsalz mit der aus dem Salpeter ausgetriebenen Salpetersäure zusammenzubringen, wo sich dann ein Theil des Oxyduls in Oxyd verwandelt, der Rest durch Chamäleon titrirt und daraus der Gehalt an Salpetersäure berechnet wird ($6\,FeCl_2 + 2\,KNO_3 + 8\,HCl = 2\,NO + 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,KCl + 4\,H_2O$) oder [$6\,FeCl_2 + 2\,(K_2O, N_2O_5) + 8\,HCl = 2\,N_2O + 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,KCl + 4\,H_2O$]. Es vermag 1 At. Salpetersäure oder 1 At. Kalisalpeter (202, 22) das Oxydul von 6 At. metallischem Eisen (336) zu oxydiren und man muss deshalb etwas mehr als 6 At. Eisen zum Versuche nehmen. Man thut in die Flasche *a* (Taf. VII, Fig. 146) Schwefelsäure und 0.83 g Eisendraht, setzt den Stöpsel mit den beiden Glasröhren *b* und *c* auf, lässt letztere in das Luftabschluss bewirkende Wasser des Gefässes *d* eintauchen und erwärmt *a* mit einer Spirituslampe. Sobald das Eisen aufgelöst ist, nimmt man Spirituslampe und Wasserglas *d* weg, thut in den Trichter *e* $^1/_2$ g Salpeter, giesst etwas Wasser darauf, lässt die Masse durch öfteres momentanes Oeffnen des Quetschhahnes *f* zu verschiedenen Malen, damit keine zu starke Gasentwickelung eintritt, in *a* ein und spült den Trichter mit etwas destillirtem Wasser nach. Dann lässt man *c* wieder in Wasser eintauchen, kocht die Flüssigkeit in *a* etwa $^1/_2$ Stunde (bis eine gelbe Farbe hervorgetreten), vertauscht hierauf das Gefäss *d* mit einem solchen mit frischem Wasser, unterbricht das Kochen, lässt das Wasser aus *d* in den Kolben *a* übertreten, giesst den Inhalt aus *a* möglichst rasch in ein Becherglas und titrirt das noch vorhandene Eisenoxydul rasch durch Chamäleonlösung. Verbrauchte man z. B. 0.8 ccm von letzterer und entsprechen 116.6 ccm derselben 1 g Eisen, so repräsentiren die 0.8 ccm Chamäleonlösung 0.0068 g Fe und es sind 0.83—0.0068 = 0.8232 g Eisen von $^1/_2$ g Salpeter oxydirt, was nach der Proportion $336 : 202.22 = 0.8232 : x = 0.495$ g oder nach der Proportion $0.5 : 0.495 = 100 : x = 99$ Proc. salpetersaurem Kali entspricht. — Oder man löst in einem etwa 200 ccm fassenden Kolben 1 g Claviersaitendraht in 30—40 ccm rauchender Salzsäure im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade, lässt die Lösung abkühlen, öffnet den Pfropfen, wirft in die Flüssigkeit das Röhrchen mit der Probesubstanz (etwa so viel, dass sie 0.2 g Salpetersäure entspricht), verschliesst das Glas, erwärmt etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, erhitzt dann mit der Gaslampe bis zum Sieden, leitet in die Flüssigkeit nach der Entfärbung Kohlensäure, lässt nach Entfernung der Lampe in dem Gasstrome erkalten, verdünnt mit Wasser sehr stark (was bei salzsaurer Lösung erforderlich) und titrirt wie oben mit Chamäleon.

Reich's Probe.

β) Indirecte Salpeterprobe von Reich.[1]) Man treibt die

1) B. u. h. Ztg. 1861, S. 197 (Reich). Fresen. Ztschr. 13, 281 (Märker).

Salpetersäure aus dem Salpeter durch Erhitzen in einer oxydirenden Flamme (z. B. Spirituslampe mit doppeltem Luftzug, weniger gut über einem Bunsen'schen Brenner) mit der 4—6fachen Menge Quarzpulver bei dunkler Rothglühhitze aus; es giebt dann der Gewichtsverlust die Menge Salpetersäure im Salpeter an. Bei der bezeichneten Temperatur werden schwefelsaure Salze oder Chlorverbindungen nicht zersetzt, wohl aber können sich bei stärkerer Hitze Chloralkalien verflüchtigen. In einer reducirenden Flamme entweicht unter Bildung von kohlensaurem Natron Chlorwasserstoff.

Man schmilzt 1—2 g Salpeter in einem bedeckten Platintiegel bei möglichst niedriger Temperatur ein, lässt erkalten und findet aus dem Gewichtsverluste den Wassergehalt. Hierauf bringt man den Tiegelinhalt abermals zum Schmelzen, giesst die flüssige Masse in ein erwärmtes Porzellanschälchen aus, pulvert den Salpeter und trocknet das Pulver vor dem Abwägen scharf aus. Nachdem in dem gereinigten Platintiegel 2—3 g feines Quarzpulver gut ausgeglüht und das Gewicht nach dem Erkalten bestimmt worden, mengt man 0.5 g trocknes Salpeterpulver damit, überzeugt sich durch die Wage, dass beim Mengen keine Verluste eingetreten sind, und setzt den bedeckten Tiegel während einer halben Stunde einer schwachen, bei Tage eben sichtbaren Rothglühhitze aus, worauf man nach dem Abkühlen wieder wägt und aus dem Verluste die gesuchte Salpetersäuremenge findet. Kennt man diese = S und sind n Theile Salpeter eingewogen, so entspricht derselbe $187.4 \frac{S}{n}$ Proc. von salpetersaurem Kali oder $157.4 \frac{S}{n}$ Proc. von salpetersaurem Natron. Die Probe giebt brauchbare Resultate bei richtiger Einhaltung der Glühetemperatur. — König[1]) wendet das modificirte Siewert'sche Verfahren der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak an.

c) Proben auf Verunreinigungen (Chlor, Magnesia, Natron). Chlor wird in Pulverfabriken meist nur qualitativ nach der Stärke der Trübung mit Silbernitrat im Proberöhrchen hinreichend sicher zur Erkennung der Reinheit des Salpeters geschätzt. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Chlorsilbers wendet man 250—500 g Kalisalpeter an. — Zur Bestimmung von Magnesia erhitzt man 50—100 g Salpeter, in gesättigte Lösung gebracht, mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron und Ammoniak und filtrirt den Niederschlag nach 12 Stunden ab. — Natronsalpeter findet man auf oben (S. 144) angegebene Weise.

Natronsalpeter.

2) Natronsalpeter, $NaNO_3$ oder Na_2O, N_2O_5, mit 36.6 Na_2O und 63.40 N_2O_5, wirkt wegen seines grösseren Salpetersäuregehaltes als ein noch kräftigeres Oxydationsmittel, als Kalisalpeter, ist aber sehr hygroskopisch.

Der natürliche Chilisalpeter enthält durchschnittlich 95—97 Proc. salpetersaures Natron, dessen Gehalt an Salpetersäure nach den Methoden von Pelouze (S. 145) und Reich (S. 145) bestimmt werden kann. Da derselbe ausser Wasser (zu bestimmen durch Trocknen bei 120° C. oder vorsichtiges Schmelzen) und Chlornatrium nur etwa 0.5 Proc.

1) Fresen. Ztschr. 13, 281.

Unreinigkeiten (Salze von Kalk, Magnesia, Thonerde, Schwefelsäure, Jod, organische Substanzen, Sand u. s. w.) enthält, so findet man den Gehalt an salpetersaurem Natron aus der Differenz meist hinreichend genau, wenn man Wasser und Chlornatrium (letzteres durch Titriren mit Silberlösung bei doppeltchromsaurem Kali als Indicator) bestimmt und 0.5 Proc. für sonstige Verunreinigungen abzieht.

Bleiglätte.

3) Bleioxyd (Glätte), PbO mit 92.83 Pb und 7.17 O. Dasselbe giebt seinen Sauerstoff an organische Substanzen (Berthier's Brennmaterialprobe), an Metalle [1]) (beim Abtreiben, Gaarmachen u. s. w.) und an Schwefelmetalle ab, wobei letztere unter Bildung von schwefliger Säure in Metalle (Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Blei, Wismuth) oder Metalloxyde übergehen. Erstere sammeln sich in dem aus Bleioxyd frei gewordenen Blei theilweise (z. B. Kupfer, Zinn, Arsen, Antimon) oder ganz an (Gold, Silber, Platin, Wismuth) oder verflüchtigen sich (Quecksilber), letztere werden von überschüssigem Bleioxyd ganz (Zink, Eisen, Molybdän, Mangan) oder theilweise verschlackt (Kupfer, Zinn u. s. w.), wie z. B. die Vorgänge bei der Ansiedeprobe und der Tiegelschmelzprobe für Gold und Silber enthaltende Schwefelmetalle ergeben. Fehlt es an Bleioxyd, nimmt man z. B. nur die stöchiometrischen Verhältnisse, so wird nur ein Theil des Schwefelmetalles unter Bildung von metallischem Blei entschwefelt, während ein anderer Theil desselben Oxysulphuret bildet, welches durch weiteren Zusatz von Glätte vollständig zersetzt wird. Nur Schwefelkupfer bildet kein Oxysulphuret, sondern giebt neben kupferhaltigem Blei und Schlacke einen Stein.

1 Gewichtstheil verschiedener Schwefelmetalle bedarf nach Berthier [2]) zur möglichst vollständigen Zerlegung folgender Mengen Bleiglätte:

PbS	HgS	BiS	Sb_2S_3	ZnS	FeS	SnS_2	Kupferkies	FeS_2	As_2S_3
1.87	10—12	20	25	25	30	25—30	30—35	50	50—60

Arsenmetalle, z. B. von Nickel und Kobalt, erfordern noch grössere Glättemengen zur Zersetzung.

Von der solvirenden Wirkung des Bleioxydes ist S. 154 die Rede.

Man verwendet am besten rothe Glätte in feinaufgeriebenem, gesiebtem und von eingemengten Bleikörnern [3]) freiem Zustande, welcher letztere vorhanden ist, wenn sich die Glätte völlig in Essigsäure löst. Beim Probiren von Gold- und Silbererzen muss ihr Silbergehalt in Rücksicht gezogen werden. Silberfreie Glätte kann erhalten werden durch Abtreiben des reinsten Pattinson'schen oder Villacher Bleies oder durch Eintragen solchen granulirten Bleies in einem eisernen Tiegel in geschmolzenen Salpeter, indem man unter Umrühren bis zum doppelten Gewichte des Salpeters das Blei nach und nach einträgt, die zuletzt bis zur Rothgluth gesteigerte Temperatur etwa $^1/_2$ Stunde unterhält, die erkaltete Masse auslaugt, auswäscht und trocknet; oder durch allmähliches Aufstreuen von Kohlenpulver auf in einem feuerfesten Tiegel geschmolzene Glätte, wobei sich etwas Blei reducirt, welches beim Niedersinken in der Glätte deren Silber- und Goldgehalt aufnimmt. Die ausgegossene Glätte wird auf einen Silbergehalt geprüft und nöthigenfalls die Operation wiederholt. Solche gereinigte Glätte

1) Berthier-Kersten, analyt. Chem. 1835, I, 344. 2) Pogg. Ann., Bd. 15, S. 278. Berthier-Kersten, analyt. Chem. I, 328. 3) Dingl. 194, 84.

giebt dann bei völliger Reduction silberfreies metallisches Blei. Statt Glätte dient auch metallisches Blei, welches man sich während Ausführung der Probe oxydiren lässt (Ansiedeprobe, Kupfergaarprobe).

Bleiweiss. 4) Bleiweiss, $2(PbO, CO_2) + PbO, H_2O$ oder $2(PbCO_3) + PbH_2O_2$ mit 86.27 PbO, wird wohl statt Glätte angewandt, weil dasselbe nahezu frei von Kupfer und Antimon ist und sein geringer Silbergehalt meist vernachlässigt werden kann. Dagegen ist dasselbe zuweilen mit Schwerspath, Gyps, Bleivitriol u. s. w. verunreinigt und enthält wohl geringe Mengen basisch essigsaures Bleioxyd, so dass beim Schmelzen desselben mit Reductionsmitteln oder für sich resp. Schwefelblei oder metallisches Blei sich abscheidet. Am besten ist in Essig oder in verdünnter Salpetersäure völlig lösliches, auf nassem Wege dargestelltes Bleiweiss (z. B. von Dietel in Eisenach oder Buschel & Co. in Magdeburg), welches frei von Gold, Silber, Antimon und Kupfer ist. Wegen seiner grösseren Leichtigkeit sind grössere Gefässe, als bei Glätte erforderlich.

Solvirende Zuschläge. **58. Solvirende Zuschläge.** Diese sind entweder saurer oder basischer Natur, wirken aber zuweilen gleichzeitig auf Basen und Säuren solvirend (Thon, Borax, Alkalien, Bleioxyd u. a.).

Saure Zuschläge. 1) Saure Zuschläge, zur Auflösung von Alkalien, Erden und schweren Metalloxyden.

Quarz. a) Quarzpulver, durch Zerkleinern von im Wasser abgeschrecktem, geglühtem, krystallisirtem Quarz oder von geschlämmtem Quarzsande und nachheriges Sieben erhalten, bei einem Eisengehalte nöthigenfalls (z. B. bei Blaufarbenproben) mit Salzsäure digerirt, ausgesüsst, getrocknet und geglüht. Löst Erden nur bei höherer, Alkalien und manche schwere Metalloxyde, z. B. Bleioxyd, schon bei niedrigerer Temperatur. (Ueber Schmelzbarkeit der Silicate S. 25.)

Glas. b) Glaspulver[1]), vollständig weiss und frei von Bleioxyd und arseniger Säure, mit 60—70 Proc. und mehr SiO_2, theilweise gesättigt durch Alkalien (5—22 Proc.), Kalkerde (6—25 Proc.), Thonerde (0.5 bis 5 Proc.) und geringe Menge Eisen. Die kieselsäurereicheren Spiegel- und Fenstergläser enthalten in der Kieselsäure 4—6 mal so viel Sauerstoff, als in den Basen; in manchen kalkreichen Flaschengläsern mit unter 60 Proc. Kieselsäure geht dieses Verhältniss wohl auf $2^1/_2$—2 : 1 herab. Der Schmelzpunkt des bleifreien Glases liegt zwischen dem des Boraxes und Flussspathes, etwa bei 1200° C.

Man glüht Spiegel-, Fenster- oder weisses Flaschenglas, schreckt dasselbe in Wasser ab, pulvert und siebt dasselbe.

Borax. c) Borax, im wasserhaltigen Zustande ($Na_2O, 2B_2O_3 + 10H_2O$ oder $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ mit 16.37 Na_2O, 36.53 B_2O_3 und 47.10 HO_2) und entwässert (calcinirter Borax, Boraxglas), schmilzt in niedrigerer Temperatur, als Glas, verbindet sich schon in solcher leicht mit Erden und Metalloxyden, wird jedoch auch in höheren Temperaturen, jedoch nicht so zweckmässig, angewandt, z. B. bei Eisenproben, wo er sich aber bei seiner Leichtflüssigkeit mit dem Eisenoxydul vor dessen Reduction verbinden kann, wenn nicht durch einen gleichzeitigen Kalkzuschlag die Schmelzbarkeit der Beschickung vermindert wird. Ausser-

1) Analysen in Pogg. Ann. 1879. Bd. 6, S. 431. Dingl. 232, 348 (Weber).

dem besitzt er die Fähigkeit, mit Kieselsäure und Silicaten, z. B. Thon, mehr oder weniger leichtschmelzige Verbindungen einzugehen. Bei hoher Temperatur ist derselbe nicht unbedeutend flüchtig, scheidet dann auch im Gemenge mit Silicaten flüchtige Borsäure, mit sehr basischen Silicaten flüchtiges Natron ab. Im uncalcinirten Zustande bläht er sich stark auf.

Boraxglas wird dadurch erhalten, dass man Boraxstücke nach und nach in einen in der glühenden Muffel stehenden Thontiegel oder eine flache Thonschale einträgt, zum Schmelzen bringt, den Inhalt des Tiegels in einen blanken Metallmörser entleert, die glasige Masse nach dem Erkalten zerkleint und siebt. Man wendet denselben Tiegel wiederholt zum Umschmelzen an, weil die darin gebildete Glasur ein Auflösen der Tiegelwände verhindert.

Phosphorsalz.

d) Phosphorsalz, $(Na_2O, NH_4O, H_2O) P_2O_5 + 4 H_2O$ oder $Na(NH_4)HPO_4 + 4 H_2O)$ mit 14.90 Na_2O, 12.46 NH_4O, 4.29 basischem und 34.32 Krystallwasser und 34.03 Phosphorsäure, wird zuweilen als noch energischeres Solvirungsmittel, wie Borax, angewandt, z. B. bei Nickelproben zur Trennung des Nickels vom Kupfer, indem die Phosphorsäure nach dem Austreiben des Ammoniaks und Wassers in der Hitze alle Basen aufnimmt und sich mehr oder minder leicht schmelzbare Doppelsalze bilden. Phosphorsalz ist zäher im Flusse, als Borax, und bedarf deshalb höherer Temperatur zur Hervorbringung der erforderlichen Reactionen.

Das käufliche Phosphorsalz enthält häufig Chlornatrium, von welchem es durch Auflösen in einer geringen Menge siedenden Wassers und Krystallisirenlassen gereinigt wird. Vor dem Hinzuthun des Probirgutes wird dasselbe gewöhnlich im heissen Probirgefässe selbst von seinem Wasser- und Ammoniakgehalte unter starkem Aufblähen befreit, worauf es still fliesst. Auch kann, ähnlich wie beim Borax, eine vorherige Calcination stattfinden.

Thon.

e) Thon[1]), im Wesentlichen kieselsaure Thonerde (mit meist über 50 Proc. Kieselsäure und an 30 Proc. Thonerde) mit Wasser in schwankenden Verhältnissen je nach dem Grade der Verwitterung des Gesteines, woraus derselbe entstanden ist. Es kommen in den reinen Kaolinthonen Verbindungen von $Al_2O_3, 2 SiO_2$ oder $Al_2Si_2O_7$ vor, entsprechend der Zusammensetzung von 46.40 SiO_2, 39.68 Al_2O_3 und 6.96 H_2O. Man wendet den Thon wegen seines 20—30 Proc. und mehr betragenden Thonerdegehaltes (S. 92) als Solvirungsmittel zur Schlackenbildung (S. 27) bei höheren Temperaturen an, muss aber dabei berücksichtigen, dass die an dieselbe gebundene Kieselsäure ihrerseits auch wirksam ist. Da die Thonerde als Säure und Base auftreten kann, so wirkt sie häufig als Ausgleichungsmittel für nachtheilige Extreme im Verkieselungszustande. Reiner Thon vermag mit $^3/_4$ seines Gewichtes Kalk eine gute Schlacke zu geben.

Man wendet den Thon am besten in Gestalt eines sich weiss brennenden, also möglichst eisenfreien geschlämmten Porzellan- oder Pfeifenthones im ungebrannten oder geglühten Zustande als Pulver an und muss, um richtig beschicken zu können, seine Zusammensetzung kennen. Die englischen Probirer bedienen sich z. B. des Chinathones[2]) (S. 92), welcher im gebrannten Zustande 53 SiO_2 und 47 Al_2O_3 enthält.

1) Kerl, Thonwaarenindustrie, 1879. 2) Kerl c. l., S. 71, 126, 496, 497, 583.

Basische Zuschläge.

2) Basische Zuschläge, für Schmelzungen in niederen (Potasche, Soda u. s. w.) und höheren Temperaturen (Kreide, Flussspath u. s. w.).

Potasche.

a) Potasche[1], K_2O, CO_2 oder K_2CO_3 mit 68.09 K_2O und 31.91 CO_2 schmilzt für sich bei starker Hellrothglühhitze und wirkt bei höherer Temperatur kräftig solvirend auf Kieselsäure, leichter auf Silicate, indem 6—8 Theile davon letztere vollständig zum Fluss bringen. Ein Zusatz von Kohlenpulver begünstigt die Zersetzung durch leichtere Abscheidung der Kohlensäure unter Kohlenoxydgasbildung. Auch besitzt die Potasche nach Berthier[2] die Fähigkeit, mit kohlensauren und schwefelsauren Erden, auch Fluorcalcium, bei mehr oder weniger lebhafter Rothglühhitze zu mehr oder weniger flüssigen Verbindungen zusammenzuschmelzen, wobei entweder völlige Auflösung stattfindet (Baryt- und Strontiansalze) oder die Erden in der flüssigen Potasche mechanisch suspendirt bleiben; desgleichen schmilzt sie auch mit den meisten Metalloxyden (Eisenoxydul, Zinnoxyd, Manganoxyd, Antimonoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, schwieriger mit Zinkoxyd) zusammen. Mit dem dreifachen Potasche geschmolzen, giebt z. B. Kupferoxyd eine innerlich blaugrüne und äusserlich zinnoberrothe Masse, letztere von Gasarten reducirtes Kupferoxydul enthaltend. Unschmelzbare Substanzen (Kalk-, Talk- und Thonerde, Kohle u. s. w.), welche mit der Potasche keine Verbindungen eingehen, bleiben der flüssigen Potasche als Pulver innig beigemengt und vermindern deren Schmelzbarkeit. Auch besitzt die Potasche entschwefelnde Eigenschaften.

Die aus Pflanzenasche erhaltene gereinigte (raffinirte) calcinirte Potasche enthält noch mehr oder weniger Aetzkali, schwefelsaures Kali (1—8 Proc.), kohlensaures Natron (bis 16 Proc.) und Chlorkalium (bis 18 Proc.) und meist nur 70—95 Proc. kohlensaures Kali. Als sonstige Verunreinigungen treten noch Kieselsäure, phosphorsaures und kieselsaures Kali und unlösliche Kalk-, Magnesia- und Eisensalze, Schwefelkalium und Wasser auf, so dass in den rohen Holzaschen-Potaschen der Gehalt an kohlensaurem Kali zuweilen auf 40—30 Proc. herabgeht.

Analysen von raffinirten Pflanzen-Potaschen.[3]

	K_2O, CO_2	Na_2O, CO_2	K_2O, SO_3	KCl
Rübenasche von Valencienne, doppelt raffin.	89.3	5.6	2.2	1.5
Desgl. von Hamoir Duquisne und Lomel in Paris	76.0	16.3	1.19	4.16
Belgische raff. Potasche, 1. Qual.	80.0	10.0	7.1	2.0
" " " 2. "	63.0	11.9	6.1	4.0
" " " 3. "	55.0	8.4	4.0	12.0
Engl. raff. Potasche von Liverpool	76.9	3.4	1.0	3.6
Siebenbürg. Potasche, zweimal raffin.	81.2	6.8	6.4	0.6
Kölner Potasche von Vorster und Grüneberg	93.3	0.0	2.3	3.8

Fresenius und Will fanden in böhmischer Potasche 94.6, in illy-

1) Post, chem. techn. Analyse, 1881, 1. Abthlg., S. 493. Fresen., quant. Analyse, 6. Aufl., 2, 288. Bolley, Bestimmung von Soda in Potasche in Fresen. Ztschr. 1880, S. 156 (Hasselt). 2) Berthier-Kersten, analyt. Chemie, I, 433. 3) Potaschenanalysen: Polyt. Centr. 1861, S. 1083; 1863, S. 1322. B. u. h. Ztg. 1864, S. 51. Ann. d. min., 3. livr. de 1865, p. 326.

rischer 95.9, in sächsischer 61.2, van Groningen in der Potasche aus der Rübenmelasse von Waghäusel 94.4 Proc. kohlensaures Kali.

Weit reiner ist die aus Stassfurter Kalisalzen erzeugte Potasche, deren Primaqualität aus einer ganz weissen, staubfreien, mit griesartigen Körnern vermischten pulverigen Masse besteht, löslich in 4 Thln. Wasser bei geringem Rückstande, mit etwa 90 Proc. kohlensaurem Kali und höchstens 3 Proc. Natronverbindungen. Eine solche Potasche von Vorster und Grüneberg enthielt: 93.95 kohlensaures Kali, 1.61 kohlensaures Natron, 2.38 Chlorkalium, 0.70 schwefelsaures Kali, 0.87 Feuchtigkeit, 0.23 Unlösliches, 0.26 Verlust.

Reinigung d. Potasche.

Man kann beim Probiren die Handelspotasche entweder direct anwenden, meist aber bedarf sie, wenn neben Wasser mehrere Procent Unreinigkeiten darin vorkommen, die schädlich influiren (z. B. ein Gehalt an schwefelsauren Salzen bei Kupfer- und Entschwefelungsproben), einer Reinigung.

Man übergiesst die zur besseren Abscheidung der Kieselsäure mit $^1/_4$ Holzkohlenpulver versetzte Potasche mit dem gleichen Gewichte kochenden Regenwassers, rührt um, zieht nach einiger Zeit die geklärte Lösung vom Rückstande (Kieselsäure, kieselsaures, schwefelsaures und phosphorsaures Kali, Eisenoxyd, Erden) ab, dampft sie in einem eisernen Kessel bis zur Salzhaut ein, lässt erkalten, wobei sich hauptsächlich schwefelsaures Kali nebst etwas Chlorkalium absetzt, dampft die gereinigte Lösung in einem eisernen Kessel oder einer Porzellanschale zur Trockne und calcinirt die Masse in einem besonderen Brennofen oder im Muffelofen. Das Product enthält dann aber noch immer geringe Mengen von kieselsaurem und schwefelsaurem Kali und von Chlorkalium. Setzt man zu der abgedampften Masse eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und dampft abermals ein, so scheidet sich unter Bildung von kohlensaurem Kali und unter Verflüchtigung von Ammoniak Kieselsäure als in Wasser unlöslich ab. Wird die trockene Masse mit kohlensaurem Ammoniak in Glühhitze gebracht, so entweicht schwefelsaures Ammoniak.

Zur Bereitung eines möglichst schwefelsäurefreien Materiales trägt man ein Gemenge von 6 Thln. reinem Salpeter mit 1 Thle. Holzkohlenpulver löffelweise in ein erhitztes gusseisernes Gefäss, wobei unter Bildung von kohlensaurem Kali ein Verpuffen eintritt, und verwendet die nicht mit Kohle vermengten Stücke im gepulverten Zustande. Nimmt man statt der Kohle auf 1—2 Thle. reinen Salpeter 1 Theil gereinigten Weinstein und lässt verpuffen, so erhält man ein Product (weisser Fluss), welches neben kohlensaurem Kali bis 10 Proc. kohlensauren Kalk und bei Anwendung höherer Temperatur Cyankalium, auch einen Ueberschuss von Salpeter enthalten kann.

Weisser Fluss.

Da das kohlensaure Kali, namentlich bei einem grösseren Aetzkaligehalte, begierig Wasser anzieht, so muss dasselbe in einem wohlverschlossenen Gefässe (Flaschen von Glas oder Steinzeug, Eisenkasten) an einem warmen Orte, z. B. auf dem Stubenofen, aufbewahrt werden.

Prüfung d. Potasche.

Man prüft die Potasche[1]) auf ihre hauptsächlich wirksamen Bestandtheile, kohlensaures Kali und Aetzkali, am einfachsten nach der Methode von Fresenius und Will in ähnlicher Weise, wie bei der Prüfung des Braunsteines (s. Mangan, § 230) beschrieben worden. Man thut in die Flasche *A* (Taf. VII, Fig. 147) 1 Probircentner (5 g) in einem lose bedeckten Porzellantiegel andauernd gelinde erhitzte Potasche, wiegt den Apparat, saugt durch *c* Luft aus und dadurch Schwefelsäure aus *B* in *A* über, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, saugt letztere durch *c* aus, indem man den Wachspfropfen von *b* nimmt,

1) Siehe die S. 5 angeführten analytisch-chem. Schriften.

wiegt den Apparat wieder und berechnet aus dem Kohlensäureverlust den Gehalt an kohlensaurem Kali. 31.8 Thle. Kohlensäure entsprechen 100 Thln. kohlensaurem Kali. Durch das vorherige Erhitzen des Probirgutes entfernt man die Feuchtigkeit und treibt die Kohlensäure aus etwa vorhandenem doppelt kohlensauren Kali aus.

Bei einem Aetzkaligehalte reibt man 1 Ctr. (5 g) Probirgut mit 3—4 Thln. reinem Quarzsande zusammen, mengt $^1/_4$—$^1/_8$ von dem Gewichte der Potasche kohlensaures Ammoniak hinzu, spült die Reibschale mit Sand nach, feuchtet das Gemenge mit so viel Wasser an, als es einzusaugen vermag, lässt etwas stehen und erhitzt einige Zeit gelinde, um die Feuchtigkeit auszutreiben und das Aetzkali in kohlensaures Kali umzuwandeln. Der Sand verhindert hierbei ein Spritzen und erleichtert das Ablösen der trockenen Masse aus der Porzellanschale. Erstere wird wie vorhin im Fresenius-Will'schen oder in einem anderen Kohlensäureapparate auf Kohlensäure geprüft und die gegen die erste Probe mehr gefundene Menge Kohlensäure entspricht dem Aetzkaligehalte. 31.8 Kohlensäure verbinden sich mit 68.2 Aetzkali zu 100 kohlensaurem Kali.

Bei einem Gehalte der Potasche an schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Alkali kann das Resultat durch Entwickelung von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff neben Kohlensäure unrichtig werden. In solchem Falle fügt man zu der Substanz und dem Wasser im Kolben etwas neutrales chromsaures Kali, welches jene ausser Kohlensäure flüchtigen Verbindungen (Schwefelwasserstoff, schweflige und unterschweflige Säure) in nicht flüchtige verwandelt.

Volumetrisch[1]) (alkalimetrisch) lässt sich der Gehalt an kohlensaurem Kali dadurch bestimmen, dass man 6.92 g ($^1/_{10}$ Aeq.) der nöthigenfalls geglühten Potasche in einem Kolben in heissem Wasser löst, filtrirt, Lakmustinctur bis zur deutlichen Blaufärbung und aus einer Bürette so lange Normalsäure (Schwefel-, Salz- oder Kleesäure) hinzufügt, bis die Flüssigkeit deutlich violett geworden und das Brausen aufhört, worauf man dieselbe zum völligen Austreiben der Kohlensäure nahezu kocht und noch so viel Säure nachlässt, dass eine zwiebelrothe Färbung bleibt. Zur grösseren Genauigkeit titrirt man durch Normalnatronlösung (wovon 1 ccm genau 1 ccm Säure neutralisirt) zurück, bis die Lösung wieder blau wird. Zieht man die gebrauchten ccm der Normallösung von denen der verbrauchten Normalsäure ab, so erhält man direct die Procente an kohlensaurem Kali. Zur Herstellung der Normalnatronlösung wäscht man das im Handel sehr rein vorkommende doppelt kohlensaure Natron nöthigenfalls mit kaltem Wasser aus, trocknet und führt es durch gelindes Glühen im Platintiegel in kohlensaures Natron über. Hiervon wiegt man 53 g (1 Aeq.) ab, löst dasselbe, fügt 150—200 ccm geröthete Lakmustinctur hinzu und füllt bis zur Litermarke bei 17.5° C. auf. Eine Normalsäurelösung erhält man z. B. durch Auflösen von 63 g (1 Aeq. mit 2 H_2O) chemisch reiner Oxalsäure in einer Literflasche, Auffüllen derselben bis nahe zur Marke, Eintauchen der Flasche in Wasser von 17.5° C. und Zufügen von so viel Wasser mittelst einer Pipette, dass die Flüssigkeit gerade

1) Freson. quant. Analyse, 6. Aufl., 2, 272.

bis zur Marke reicht. Da 1 l dieser Säure zur Neutralisation des in g ausgedrückten Aequivalentgewichtes der zu prüfenden Substanz erforderlich ist, so entspricht $^1/_{10}$ l = 100 ccm dem 10. Theile des Aequivalentgewichtes oder Decigrammen der Substanz. 1 ccm der Lösung entspricht jedesmal 1 Proc. der reinen Substanz. Genauere Resultate als bis auf 1 Proc. erfolgen bei Anwendung von Pipetten mit 0.2 ccm Eintheilung, bei denen man bis auf 0.1 ccm = 0.1 Proc. ablesen kann.

Soda. b) Calcinirte Soda, Na_2O, CO_2 oder Na_2CO_3 mit 58.58 Na_2O und 41.42 CO_2. Dieselbe wirkt ganz ähnlich, wie Potasche, nur etwas weniger energisch, namentlich als Entschwefelungsmittel, zerfliesst aber weniger, ist leichtschmelziger und billiger. Die gereinigte Soda des Handels kann neben 63 Proc. Wasser Aetznatron, schwefelsaures, schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron, Schwefelnatrium, Chlornatrium, kieselsaures Natron, kohlensaures Kali, kohlensauren Kalk und Eisenoxyd. enthalten; im calcinirten Zustande steigt der Gehalt an kohlensaurem Natron auf 80—90 Proc. Bedarf man zum Probiren eines reineren Materiales, so befreit man die Soda des Handels durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Krystallisirenlassen von dem grössten Theile ihres Gehaltes an Chlornatrium und schwefelsaurem Natron. Raffinirte Soda, Primasorte, enthält nur Bruchtheile eines Procentes Aetznatron und nur Spuren von Schwefel als Sulfid und Sulfit. Sehr rein ist das beim Ammoniaksodaprocesse erfolgende Product.

Das reinste Material erhält man, wenn man käufliches doppeltkohlensaures Natron in einem mit Baumwolle lose verstopften Glastrichter mit doppelt zusammengelegtem Filtrirpapiere, dessen Ränder nach oben stehen, bedeckt und auf letzteres so lange destillirtes kaltes Wasser giebt, bis das Filtrat mit Silbersalz nicht mehr auf Chlor und mit Chlorbarium nicht mehr auf Schwefelsäure reagirt. Der getrocknete Rückstand wird in einer Porzellanschale gelinde geglüht und gut verschlossen aufbewahrt.

Die Soda[1]) lässt sich auf ihren Gehalt an kohlensaurem Natron und Aetznatron ähnlich prüfen, wie Potasche (S. 151), nur wiegt man bei der alkalimetrischen Probe, um gleich den Procentgehalt an Carbonat zu erfahren, 5.3 g Substanz (= 14.3 g krystallisirtes Carbonat) ein.

Potaschen-Soda-gemenge. c) Gemenge von 13 Thln. trockener Potasche und 10 Thln. calcinirter Soda. Dasselbe ist leichtschmelziger, als jeder seiner beiden Bestandtheile, und dient häufig zum Aufschliessen von Substanzen.

Aetz-alkalien. d) Aetzkali und Aetznatron wirken energischer, als die kohlensauren Salze und kommen zuweilen für diese in Anwendung, z. B. beim Schmelzen von Fluthaftern zur Bleibestimmung. Wegen leichter Zerfliesslichkeit müssen sie gut aufbewahrt werden.

Weisser Fluss. e) Weisser Fluss, auf die S. 151 angegebene Weise oder von englischen Probirern durch Verpuffen von 3 Vol. Salpeter, 2 Vol. Cremor tartari (gereinigter Weinstein) und 1 Vol. Kochsalz in einem eisernen Gefässe dargestellt, enthält neben kohlensaurem Kali mehr oder weniger Salpeter und übt also neben der solvirenden auch eine oxydirende Wirkung aus (z. B. bei der cornischen Gaarkupferprobe). Da bei Anwendung von rohem Weinsteine wegen dessen verschiedenen Gehaltes an

---

1) Post, chem. techn. Analyse 1881, 1. Abth., S. 478. Fresen., quant. Analyse, 6. Aufl., 2, 304.

organischen Stoffen der weisse Fluss von ungleichen oxydirenden Eigenschaften ausfällt, so untersucht man ihn zuvor durch Zusammenbringen mit flüssigem Kupfer. Uebt er eine zu stark verschlackende Wirkung auf letzteres aus, ist er zu scharf, so muss man noch Weinstein zusetzen, sonst Salpeter. Man kann auch direct ein Gemenge von Soda oder Potasche und Salpeter anwenden.

Kalkerde.

f) Kalkerde, und zwar Aetzkalk — dargestellt durch Brennen von reinem Marmor, Löschen desselben und nochmaliges Glühen des Hydrates — und kohlensaurer Kalk, CaO, CO_2 mit 56.29 CaO, als Kreide oder reiner Kalkspath.

Zum Beweise der hinreichenden Reinheit dürfen solche Materialien beim Brennen ihre Farbe nicht auffallend verändern (bei einem Eisen- und Mangangehalte) und müssen sich in verdünnter Salpetersäure ohne Rückstand lösen.

Die Kalkerde (S. 27) dient hauptsächlich bei Schmelzungen in höheren Temperaturen als Flussmittel (Eisenprobe, cornische Kupferprobe).

Flussspath.

g) Flussspath, $CaFl_2$ mit 51.54 Ca, schmilzt bei höherer Temperatur, als im Muffelofen erreicht werden kann, und setzt sich mit Kieselsäure in der Weise um, dass kieselsaurer Kalk entsteht und Kieselfluorwasserstoff entweicht, so dass derselbe besonders für quarzreiche Substanzen (z. B. Eisensteine) ein sehr geeigneter Zuschlag ist, weil er weniger Schlacke erzeugt, als Kalk, und wegen Hervorbringung dünnen Flusses die Trennung der Massen nach dem specifischen Gewichte begünstigt.

Auch giebt er mit phosphorsaurem Kalke, Schwerspath und namentlich mit Gyps in gewissen Verhältnissen zusammen erhitzt, leichter schmelzbare Verbindungen.

Man sucht vom natürlichen Flussspathe möglichst reine, von Quarz und Schwefelmetallen freie Stücke aus, pulvert dieselben und siebt.

Bleiglätte.

h) Bleiglätte, Mennige oder Bleiweiss (S. 147) schmelzen mit Kieselsäure und Silicaten leicht zu Gläsern und geben mit den meisten Metalloxyden (FeO, CuO, Sb_2O_3, SnO_2, ZnO) mehr oder weniger leicht schmelzbare Verbindungen. Ohne chemische Verbindungen zu bilden, schmilzt Bleioxyd in allen Verhältnissen mit ätzenden und kohlensauren Alkalien zusammen. Erden und manche von deren Salzen (z. B. schwefelsaure Kalk- und Baryterde, Flussspath, phosphorsaurer Kalk) kommen nur mit einer grösseren Menge Glätte in mussigen Fluss oder nur zum Erweichen, indem jene Stoffe darin suspendirt bleiben und die Flüssigkeit vermindern.

Eisenoxyd.

i) Eisenoxyd, Fe_2O_3 mit 69.3 Fe, oder Eisenhammerschlag, $6FeO, Fe_2O_3$ mit 75.68 Proc. Fe, wird z. B. als kräftiges Solvirungsmittel bei Kupferproben angewandt, um eine Verschlackung von Kupfer zu vermeiden.

Entschwefelnde Zuschläge.

59. Präcipitirende oder entschwefelnde Zuschläge. Zur Abscheidung der Radicale aus den Schwefelmetallen, z. B. bei Blei-, Silber-, Wismuth- und Antimonproben, wendet man, abgesehen von der atmosphärischen Luft bei Röstprocessen, an:

1) Eisen, theils in Form von 4—5 mm dicken und 6—9 mm langen Drahtstücken von 10—40 Probirpfund (0.5—2 g) Gewicht (Blei-, Wismuthproben), theils in dünneren leichteren Stiften von 5—20 Pfund

(0.25—1 g) Gewicht (z. B. bei Nickel- und Kobaltproben zur Abscheidung von Blei und Wismuth), theils als Eisenfeile (Zinkblende-, Antimon- und Quecksilberproben). Ausser entschwefelnd wirkt metallisches Eisen auch reducirend, z. B. auf Blei-, Wismuth- und Kupferoxyd, Blei- und Zinksilicat u. s. w.

Man erhält die Drahtstücke entweder durch Absägen oder indem man den Draht auf eine in einen Schraubstock gespannte scharfe Schneide legt und mit dem Hammer darauf schlägt.

Blutlaugensalz.

2) Entwässertes Blutlaugensalz (S. 140) scheidet beim Zusammenschmelzen mit Potasche oder Soda im Probirgefässe feinzertheiltes, kräftig entschwefelnd wirkendes Eisen ab und es bildet sich Cyankalium, welches Schwefelmetalle und besonders die zum Cyan weniger verwandten (Pb, Bi, Sb, As, Sn) unter Bildung von Schwefelcyankalium zerlegt. Das Entwässern des Salzes geschieht unter Umrühren bei gelinder Temperatur.

Cyankalium.

3) Cyankalium (S. 140) wird, wegen der unter 2) angegebenen Wirkung, wohl gemeinschaftlich mit Blutlaugensalz angewandt. Da die Reactionen schon bei niedriger Temperatur damit vorgehen, so entsteht bei flüchtigen Metallen (Antimon, Zinn, Blei) weniger Metallverlust.

Bleiglätte.

4) Bleiglätte wirkt in der S. 147 angegebenen Weise auf Schwefelmetalle zerlegend ein, wobei aber mit dem Bleioxyde sich verbindende Metalloxyde, sowie Kieselsäure dessen Wirkung schwächen.

Alkalien.

5) Aetzende und kohlensaure Alkalien (S. 153) geben, und zwar erstere energischer als letztere, Sauerstoff an den Schwefel unter Bildung von schwefligsaurem, unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Alkali ab und das entstandene Alkalimetall nimmt eine andere Menge Schwefel aus dem Sulfuret unter Abscheidung von Metall auf. Ein Zusatz von Kohle, z. B. im schwarzen Flusse, begünstigt die Wirkung (S. 141). Die Zersetzung findet entweder vollständig unter Verflüchtigung des betreffenden Metalles statt (Zinnober, Zinkblende) oder bei fixen Metallen wegen Bildung von Schwefelsalzen (K_2S, PbS; K_2S, Sb_2S_3 u. s. w.) nur theilweise (z. B. Bleiglanz, Schwefelantimon) und zwar um so mehr, je grösser der Ueberschuss an Alkali und je höher die Schmelztemperatur. Solche Schwefelsalze werden bei höherer Temperatur durch Eisen zerlegt (Bleiprobe mit schwarzem Flusse und Eisen). Schwefelkupfer wird bei Abwesenheit von Kohle von kohlensaurem Alkali fast gar nicht zerlegt, von Aetznatron ohne solche theilweise, indem sich Na_2O, SO_3; NaS, Cu_2S und metallisches Cu bilden. Schwefelmetalle mit leicht oxydirbarem Radical geben kein Metall, sondern nur Oxyd, indem ersteres, z. B. Eisen, von dem Sauerstoffe des Alkali's und der Kohlensäure oxydirt wird.

Potasche wirkt für sich als Entschwefelungsmittel kräftiger als Soda, einmal wegen des elektro-positiveren Verhaltens, dann wohl wegen eines grösseren Gehaltes an Aetzkali.

Salpeter.

5) Salpeter wirkt in der S. 142 angeführten Weise als Entschwefelungsmittel.

Schwefelmetalle mit schwerer oxydirbarer Basis geben bei der richtigen Salpetermenge unter Bildung von Schwefelsäure Metalle (Silber, Kupfer, Blei), bei einem Ueberschusse an Salpeter Oxyde (Kupferoxydul,

Bleioxyd); bei leicht oxydirbarer Basis theilt sich der Sauerstoff des Salpeters zwischen die beiden Bestandtheile eines Antheiles der Schwefelmetalle.

Concentrirende Zuschläge.

60. Concentrirende Zuschläge. Dieselben bezwecken die Ansammlung der zu bestimmenden Metalle vor ihrer völligen Ausscheidung in einem anderen Metalle oder in einer Metallverbindung (Schwefel-, Antimon-, Arsenmetall) zur möglichsten Vermeidung mechanischer oder chemischer Verluste (Kupferprobe) oder zur Herstellung für die Abscheidung des Metalles geeigneter Verbindungen (Kobalt-Nickelprobe, Ansiedeprobe).

Antimon.

1) Antimon, möglichst rein, in pulverförmigem Zustande. Dasselbe dient beim Schmelzen gerösteter Kupfererze zur Ansammlung des Kupfers in einem leichtflüssigen Korn und zum Schutze des Kupfers beim Gaaren gegen Verschlackung. Von den im Antimon vorkommenden Verunreinigungen sind hierbei Blei und Eisen unschädlich, Kupfer und Schwefel aber störend.

Statt metallischen Antimons wendet man auch wohl neben Reductionsmitteln Antimonoxyd an.

Arsen.

2) Arsen, als käuflicher gepulverter Fliegenstein, welcher von feuerbeständigen Körpern (Silber, Eisen, Kupfer u. s. w.) und von Schwefel (als Arsenkies) frei sein, sich also in einer einseitig geschlossenen Glasröhre vollständig verflüchtigen muss. Bleibt hierbei ein grösserer Rückstand, so bedarf es einer nochmaligen Sublimation des Arsens in einem hessischen Tiegel mit einem bei lutirten Fugen darauf gesetzten anderen Tiegel.

Das Arsen dient in ähnlicher Weise wie Antimon als Ansammlungsmittel für Kupfer, meist aber bei Kobalt- und Nickelproben (Arseniciren) zur Herstellung constant zusammengesetzter Arsenmetalle, welche durch Borax oder Phosphorsalz nach einander verschlackt werden. Ein Schwefelgehalt des Arsens bewirkt dabei unter lebhaftem Sprühen (Feuerwerk) und Wegschleudern kleiner Theile die Entwickelung von schwefliger Säure.

Blei.

3) Blei, möglichst frei von Gold, Silber, Antimon, Arsen, Kupfer und Schwefel, wie sich dasselbe durch Pattinsoniren oder den Zinkprocess als Probirblei mit höchstens 0.5 Pfdthln. Silber in 100 Centnern erzielen lässt (Oberharzer und Freiberger Probirblei). In Freiberg erzeugt man Probirblei durch Umschmelzen bleihaltigen Zinkes und Polen des Bleies. Das Probirblei von Goldschmidt's Blei- und Silberwerk zu Braubach a. Rhein enthält nur 0.0001 Proc. Silber. Auch durch Schmelzen von Bleiweiss oder Bleizucker mit Potasche und Mehl erhält man ein für die meisten Zwecke hinreichend silberfreies, reines Blei, wie es im Handel seltener, z. B. als Villacher Blei, vorkommt, welches letztere äusserst selten nur Spuren von Silber enthält.

Man bestimmt in solchem silberarmen Probirblei den Silbergehalt sicherer als durch Ansieden, Concentriren und Abtreiben eines Königs, wenn man direct mehrere Proben theilweise abtreibt und den flüssigen Inhalt zusammenschüttet, bis sich Alles in einer Kapelle befindet.

Steht nur ein gold- oder silberhaltiges Blei zu Gebote, so muss man eine der bei der Probe anzuwendenden gleiche Menge Blei

(Bleischwere) auf Silber oder güldisches Silber probiren und das dabei erfolgende Korn beim Wägen der Hauptprobe zu den Gewichten legen.

Das Blei dient hauptsächlich als Ansammlungsmittel für Metalle (Gold, Silber, Kupfer), von denen sich dasselbe dann durch Oxydationsprocesse (Abtreiben, Gaarmachen) wieder entfernen lässt. Man wendet dasselbe entweder in kleinen Stücken an, welche man von dünnen Stangen (Stangenblei) abschneidet oder welche in Kugel- oder Halbkugelformen von verschiedenen Gewichten vorhanden sind (Feinproben), oder in gekörntem Zustande (Kornblei), seltener als Folie. Kornblei wird auf die Weise erhalten, dass man 0.5—1 kg Blei bei niedriger Temperatur einschmilzt, dasselbe abschäumt, kurz vor seiner Erstarrung auf einen mit Kreide ausgestrichenen Holztrog giesst und diesen bald hin und her schüttelt, bald demselben eine schwenkende Bewegung giebt, bei welcher die breiige Masse in die Höhe geworfen wird und in eckigen Körnern von verschiedener Grösse zurückfällt, die man durch Sieben durch ein Sieb mit 16 Löchern auf den Linearzoll separirt. Auch kann man Blei von dem bezeichneten Flüssigkeitsgrade in einer grossen hölzernen Büchse schütteln.

Auf nassem Wege lässt sich feinzertheiltes Blei durch Fällen desselben aus Bleizuckerlösung mittelst Zinks, Auswaschen des von Zeit zu Zeit vom Zink abgestrichenen Bleies, Trocknen zwischen Fliesspapier, Zerreiben und Sieben erhalten.

Silberfreies Kornblei kann man bei Ansiedeproben bequemer, statt dasselbe abzuwägen, in Löffeln von bestimmtem Inhalte (S. 23) abmessen, nicht aber silberhaltiges Blei, welches abzuwägen ist.

Bleiglätte.

4) Bleiglätte (S. 147), Bleiweiss (S. 148) und Bleizucker, letzterer mit 58.95 PbO 26.84 $\bar{A}$ und 14.21 H_2O. Als Surrogate für Blei wendet man bei Tiegelschmelzungen wohl die bezeichneten Substanzen mit einem Reductionsmittel an, wo dann das sehr fein ausgeschiedene Blei gewisse Metalle (Gold, Silber) sehr vollständig aufnimmt, sodass ein derartiges Tiegelschmelzen mit grösseren Quantitäten Probirgut, namentlich eines ungleichmässiger zusammengesetzten, genauere Resultate geben kann (z. B. bei Gold- und Silbergekrätz), als Ansiedeproben. Die genannten Substanzen müssen entweder hinreichend gold- und silberfrei oder ihr Gold- und Silbergehalt bekannt sein. Bleiweiss und Bleizucker sind meist hinreichend silberfrei; Pettenkofer[1]) fand in letzterem durchschnittlich nur 0.044 Loth Silber im Ctr. = 0.0014 Proc.

Derselbe zieht den Bleizucker der Glätte und dem Bleiweiss um deswillen vor, weil er beim Schmelzen das Probirgut durchdringt und das durch den Kohlen- und Wasserstoff der Essigsäure reducirte und im status nascens äusserst fein vertheilte Blei vollständiger einwirkt, als in irgend einem anderen Zustande.

Der käufliche Bleizucker wird auf die Weise vorbereitet, dass man ihn so lange im geschmolzenen Zustande erhält, bis das Aufblähen aufgehört hat und er wieder fest geworden ist, in welchem Zustande er 66—70 Proc. PbO, 28—33 Proc. $\bar{A}$ und 1—4 Proc. H_2O enthält.

Malaguti und Durocher bereiten sich aus Bleizucker auf die Weise ein fast silberfreies Bleioxyd, dass sie denselben glühen, die geglühte Masse auf eine roth-

---

1) Polyt. Centr. 1846, S. 514. Bgwfd. XI, 49.

glühend gemachte Eisenplatte ausgiessen und dieselbe unter Zusatz von Salpetersäure calciniren, um reducirtes Blei in Oxyd zu verwandeln.

Gold.

5) Gold. Dasselbe ist entweder nach dem Abtreiben mit Blei schon hinreichend rein (z. B. für Nickelproben) oder muss nahezu chemisch rein dargestellt werden.

Dieses geschieht auf die Weise, dass man kupferfreies, schon möglichst feines, nöthigenfalls mit Blei abgetriebenes Gold (Ducaten, Zechinen, feine Röllchen) dünn ausplattet und durch Königswasser (2 Salzsäure und 1 Salpetersäure mit einer gleichen Menge destillirten Wassers verdünnt) mit der Vorsicht in der Kälte (um eine Auflösung von Chlorsilber thunlichst zu vermeiden) während mehrerer Tage löst, dass nach beendigter Lösung kein Königswasser überschüssig bleibt, weshalb man dasselbe nach und nach so oft zusetzt, als seine Einwirkung aufs Gold nachgelassen hat. Man filtrirt, verdünnt, da ein vorheriges Verdampfen der freien Säure im Wasserbade bei obigem Löseverfahren selten nöthig ist, das Filtrat mit dem Mehrfachen destillirten Wassers, lässt zum etwaigen Absetzen von Chlorsilber noch mehrere Tage stehen, filtrirt bei entstandenem Absatze abermals, verdünnt das Filtrat noch stark mit destillirtem Wasser, fügt frisch bereitete filtrirte Eisenvitriollösung so lange hinzu, bis kein Niederschlag von Gold mehr erscheint, lässt die Flüssigkeit einige Zeit an einem warmen Orte zur Vollendung der Fällung stehen, zieht die Flüssigkeit mit einem Heber ab, digerirt das Fällgold in einer Porcellanschale mit verdünnter Salzsäure zur Auflösung eines etwa vorhandenen Eisen- und Kupfergehaltes, wäscht dasselbe gehörig aus und schmilzt es nach dem Trocknen mit etwas Borax und Salpeter in einem reinen Thontiegel zu einem Regulus. Bei Anwendung von unreinerem Golde zum Auflösen muss die Operation nöthigenfalls wiederholt werden. — In der Londoner Münze[1]) ist nachstehendes Verfahren als das beste befunden: Man löst schon möglichst reines Gold in Königswasser, verdampft den Säureüberschuss und fügt zur Fällung von Spuren Platin Alkohol und Chlorkalium hinzu. Das Goldchlorid wird in destillirtem Wasser im Verhältniss von etwa $^1/_2$ Unze (14.2 g) zu 1 Gallone (4.541 l) aufgelöst, worauf man die Lösung etwa 3 Wochen ruhig stehen lässt. Man zieht alsdann die über dem Bodensatze von Chlorsilber stehende klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, fügt nach und nach Oxalsäure in Krystallen hinzu, bis die Lösung farblos geworden, und beendigt dann die Fällung durch schwaches Erhitzen. Das Schwammgold wird mit verdünnter Salzsäure, dann mit destillirtem Wasser, mit Ammoniakwasser und zuletzt wieder mit destillirtem Wasser gewaschen, dann in einem Picardytiegel mit etwas doppeltschwefelsaurem Natron und Borax geschmolzen und in eine Steinform gegossen, wo dasselbe alsdann 999.96 Feingold enthält. Auch Ameisensäure ist ein vorzügliches Fällungsmittel für Gold.

Silber.

6) Silber. Dieses genügt entweder in der beim Abtreiben mit Blei erlangten Reinheit (z. B. als Ansammlungsmittel bei Bleiproben, bei Goldproben, wenn es nicht über 2 Tausendtheile Blei und Kupfer enthält und frei von Gold ist), oder es bedarf der höchsten Reinheit (z. B. bei der Gay-Lussac'schen Probe).

Nach Mulder[2]) wird chemisch reines Silber erzeugt durch Auflösen von Brandsilber in reiner Salpetersäure, Verdünnung der Lösung mit Wasser und Stehenlassen während einiger Zeit, wobei sich ein Gehalt an Gold, Zinn und Antimon absetzt, Filtriren durch ein doppeltes Filter, Fällen des Silbers im Filtrate durch reine Salzsäure (nicht Kochsalz), wobei sich in dem entstehenden Königswasser fremde Metalle (Eisen, Kupfer, Blei, Quecksilber, Wismuth, Palladium, Platin) lösen, Chlorsilber aber niedergeschlagen wird; mehrmaliges Auskochen des Chlorsilbers mit verdünnter Salzsäure, jedesmaliges Auswaschen mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction, Zusammenmengen des noch feuchten Chlorsilbers mit reinem kohlensauren Natron und reinem Salpeter (auf 3 Theile Chlorsilber $1^1/_2$ Theil trockene Soda und $^1/_4$ dieses Gemenges Salpeter, letzterer zur Entfernung eines aus den Reductionsmitteln, dem Tiegel oder der Giessform herrührenden Eisengehaltes), Trocknen des Gemenges unter stetem Umrühren in einer Porzellanschale, allmähliches Erhitzen

1) Percy, Silver and Gold. London 1880, p. 279. 2) Mulder, Die Silberprobirmethode. Deutsch von Grimm. Leipzig 1859, S. 262.

in einem bedeckten Porzellantiegel bis zum Schmelzen, Zerschlagen des erkalteten Tiegels zur Erhaltung eines Königs oder Ausgiessen des flüssigen Silbers in eine Form aus Pfeifenerde oder Granuliren, Erwärmen der erhaltenen Barren in verdünnter Schwefelsäure oder Scheuern derselben mit Sand und Abspülen mit Wasser, sowie Ausplatten im getrockneten Zustande zu dünnen schmalen Streifen und Zerschneiden derselben, wobei eine Verunreinigung mit Eisen durch die eisernen Instrumente zu vermeiden ist. Granalien müssen auch mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, abgewaschen, getrocknet und geglüht werden. Sie lassen sich jedoch, wenn sie oberflächlich angelaufen sind, auf mechanischem Wege weniger leicht reinigen, als Silberzaine und Streifen.

In der Pariser Münze wird kupferhaltiges Silber in Salpetersäure aufgelöst, mit destillirtem Wasser verdünnt, zur Abscheidung des Goldes filtrirt, das Filtrat mit 8—10 Quart Wasser versetzt, unter Umrühren Salzsäure hinzugefügt, der Niederschlag mit Flusswasser völlig ausgewaschen, getrocknet und mit Kreide und Kohle reducirt. Auf 100 Chlorsilber rechnet man 70 Kreide und 4 Holzkohle.

Schwefelkies.

7) Schwefelkies, FeS^2 mit 46.61 Fe und 53.39 S, muss kupferfrei sein, da er hauptsächlich als Zuschlag bei schwefelarmen Kupfererzen verwandt wird. Seinen Gehalt an Einfachschwefeleisen erfährt man durch die Lechprobe (§ 222). Zu demselben Zwecke wendet man auch

Schwefel.

8) Schwefel als zerstossenen Stangenschwefel oder als Schwefelblüthe an.

Wirkungsweise.

61. Zersetzend-verflüchtigende Zuschläge. Dieselben zerlegen entweder schädliche feuerbeständige Substanzen in flüchtige (Kohle) oder verbinden sich mit denselben zu Gasen oder Dämpfen (kohlensaures Ammoniak, Kochsalz), sei es bei Röst- oder Schmelzprocessen.

Kohlensaures Ammoniak.

1) Kohlensaures Ammoniak, NH_4O, CO_2 oder NH_4CO_3 mit 44.1 Ammoniak und 55.9 Kohlensäure, zerlegt in der Glühhitze beim Rösten (S. 33) gebildete schwefelsaure Salze, z. B. von Fe, Zn, Cu, unter Verflüchtigung von schwefelsaurem Ammoniak, wobei man den Röstscherben, welcher das in einer gusseisernen (nicht messingenen) Schale zusammengeriebene Material enthält, so lange mit einem anderen Scherben bedeckt hält, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr zeigt. Schwefelsaures Blei- und Wismuthoxyd werden von dem Reagens nicht vollständig zerlegt. Dasselbe muss im gepulverten Zustande in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt werden.

Kohle.

2) Kohle (S. 138) und Graphit (S. 138) zerlegen beim Glühen mit gerösteten Substanzen schwefel-, arsen- und antimonsaure Salze, wobei sich die desoxydirten Säuren verflüchtigen (S. 32).

Kochsalz.

3) Kochsalz, NaCl mit 39.66 Na und 60.34 Cl, wird z. B. beim Gaarmachen des Schwarzkupfers nach der cornischen Methode zur Verflüchtigung von Antimon, Arsen u. s. w. als Chlormetalle angewandt.

Wirkungsweise.

62. Luftabschliessende Zuschläge (Deckmittel). Dieselben sollen zunächst die Luft vom Schmelzgute abhalten, nehmen aber an dessen Zersetzung meist mehr oder weniger Antheil und wirken auch wohl, wenn sie dünnflüssig geworden, mechanisch zum Niederspülen an den Wänden haftender Metallkörnchen.

Kochsalz.

1) Kochsalz [1], (S. 159) dient sehr häufig bei Tiegelschmelzungen als Decke, schmilzt gewöhnlich leichter (schon bei gewöhnlicher Roth-

1) Verhalten des geschmolzenen Chlornatriums als Grundmasse zu anderen feuerbeständigen Verbindungen in: Schott's Beitr. zur Kenntniss der unorgan. Schmelzverbindungen. Braunschweig 1881, S. 7.

glühhitze), als das Probirgut, erschwert dadurch den Luftzutritt zu demselben, hält von den aufsteigenden Gasarten mechanisch fortgerissene Metalltheilchen zurück und nimmt beim Niedersinken Metalltheilchen von den Gefässwänden weg, welche beim Aufblähen des Schmelzgutes daran hängen geblieben sind.

Dabei ist das in höhererer Temperatur stark verdampfende Kochsalz nicht immer ohne Einfluss auf das Schmelzgut. Nach Plattner[1]) schmilzt dasselbe z. B. schon bei Dunkelrothgluth mit schwefelsaurem Blei- und Zinkoxyd zusammen und giebt Dämpfe von Chlorblei und Chlorzink, während freies Blei- und Zinkoxyd davon nicht angegriffen werden, wohl aber Antimonoxyd und Antimonsäure unter Bildung von dampfförmigem Chlorantimon. Schwefelsaures Kupferoxyd schmilzt unter Entlassung von flüchtigem Kupferchlorid mit Kochsalz bei Dunkelrothgluth zu einer undurchsichtigen Masse zusammen, ersteres zerlegt sich aber bei höherer Temperatur in weniger flüchtiges Kupferchlorür unter Entwickelung von Chlor. Durch Einwirkung anderer Gase kann oberflächlich rothfarbenes Kupferoxydul entstehen. Schwefelnatrium hat eine ähnliche Farbe und kann sich auch bilden.

Man bedarf des Kochsalzes von verschiedenem Grade der Reinheit. Für die meisten Proben genügt gewöhnliches Küchen- oder Steinsalz, neben mechanisch eingeschlossenem Wasser mit einem Gehalte an schwefelsauren Salzen (Gyps, schwefelsaure Magnesia u. s. w.), Chlorcalcium und Chlormagnesium, welche letzteren dasselbe hygroskopisch machen. Es wird in einem Salzbrenner (S. 135) so lange bei dunkler Rothgluth erhitzt, bis das Zerknistern (Verkrachen) infolge mechanisch eingeschlossenen Wassers zwischen den Krystallflächen aufgehört hat, worauf man dasselbe zerreibt und als verknistertes oder verkrachtes Kochsalz trocken aufbewahrt. Wegen theilweiser Zerstörung des Chlormagnesiums ist es weniger geneigt, als vorher, Feuchtigkeit aufzunehmen.

Sind schwefelsaure Salze im Kochsalz schädlich, z. B. bei Kupferproben, so versetzt man eine Lösung desselben so lange mit Chlorbarium, bis eine abfiltrirte Probe damit keinen Niederschlag mehr giebt. Man filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne und erhält ein Material, dessen Gehalt an Chlorbarium bei Schmelzproben nicht schadet. Soll letzteres entfernt werden, so setzt man kohlensaures Natron bis zur schwach alkalischen Reaction zu, kocht, filtrirt, fügt zum Filtrat bis zur schwach sauren Reaction Salzsäure, dampft gelinde ein bis zur schwachen Salzhaut, lässt krystallisiren, wäscht die Krystalle in einem Trichter aus, trocknet auf Fliesspapier und erhitzt das zerriebene Salz zur Austreibung des Wassers. — Ein reines Product erfolgt auch, wenn man Kochsalzlösung mit einem geringen Ueberschuss von Barytwasser versetzt, so dass rothes Lakmuspapier gebläut wird, filtrirt, beinahe zur Trockne dampft, das von der Mutterlauge getrennte und abgewaschene Salz nochmals in möglichst wenig Wasser löst, filtrirt und das Kochsalz in einer Porzellanschale an einem warmen Orte auskrystallisiren lässt. Die getrockneten und zerriebenen Krystalle werden stark getrocknet und in einem gut schliessenden Gefässe aufbewahrt. Durch das Barytwasser werden Schwefelsäure und Magnesia gefällt, durch das Eindampfen der Ueberschuss von Baryt und der von ihm in Freiheit gesetzte Kalk als kohlensaure Verbindungen abgeschieden, und das gereinigte Salz enthält nur Spuren von Chlorbarium.

Vollständig durchscheinende Stücke Steinsalz sind meist hinreichend rein, trübe Stücke enthalten gewöhnlich Gyps.

Das reinste Kochsalz erhält man, wenn reine Soda mit Salzsäure schwach übersättigt, filtrirt, das Filtrat zur Krystallisation verdampft und die Krystalle abgewaschen, gelöst, nochmals eingedampft und die neuen Krystalle geglüht oder bei nicht zu hoher Temperatur geschmolzen werden.

---

1) B. u. h. Ztg. 1854, S. 136.

2) Glas (S. 148), z. B. bei Brennmaterial- und Lechproben. **Glas.**

3) Eisenhohofenschlacken, z. B. bei Zinkproben. Man wählt gern graue oder ins Violette scheinende Holzkohlenofenschlacken aus, welche sich in ihrer Zusammensetzung dem Bisilicate von Kalk- und Thonerde (S. 27) nähern. **Eisenhohofenschlacken.**

4) Potasche (S. 150) und Soda (S. 153).[1]

---

2. Capitel.

Reagentien auf nassem Wege.

63. Allgemeines. Die hierher gehörigen Reagentien dienen zum Auflösen des Probirgutes und von Niederschlägen, zum Fällen, zum Sättigen, zu Oxydationen und Reductionen u. s. w., und zwar sind sie entweder dieselben für dokimastische gewichts- und maassanalytische Proben oder verschieden bei verschiedenem Grade der Reinheit. Die hauptsächlichsten sollen im Nachstehenden aufgeführt werden. **Wirkungsweise.**

A. Reagentien zu gewichtsanalytischen Proben.

64. Lösungsmittel.[2] Man braucht: **Lösungsmittel.**

1) Salpetersäure, NHO_3 oder N_2O_5, H_2O, und zwar verwendet man: **Salpetersäure.**

a) Rohe Salpetersäure von etwa 1.36 spec. Gew., gelb gefärbt und verunreinigt durch Chlor, Schwefelsäure, salpetrige Säure, Untersalpetersäure, Eisen u. s. w., z. B. bei der schwedischen Kupferprobe anwendbar;

b) reine Salpetersäure von 1.2—1.3 spec. Gew., farblos, ohne Rückstand verdampfend, nicht trübbar durch salpetersaures Silberoxyd und Chlorbarium, nachdem sie vorher mit destillirtem Wasser verdünnt worden. Für Goldproben muss die Säure frei von Schwefelsäure, salpetriger Säure und Chlor sein.

Erstere vermehrt den Rückhalt des Silbers beim Golde wahrscheinlich durch Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd bei nicht ganz bleifreiem Zusatzsilber; die salpetrige Säure trägt zur Auflösung von Gold neben Silber, Chlor zur Goldlösung und Verunreinigung der Goldröllchen mit Chlorsilber bei. Die salpetrige Säure lässt sich durch ein leichtes Aufkochen der Säure in einem passenden Gefässe entfernen, ein Chlorgehalt am besten dadurch, dass man Säure von 1.4—1.44 spec. Gew. mit doppelt chromsaurem Kali destillirt. Durch letzteres wird die vorhandene Salzsäure alsbald in Chlor verwandelt, welches gleich zu Anfang fortgeht. Sobald durch Silbersalz in der abtröpfelnden Säure keine Chlorreaction mehr erfolgt, legt man ein reines Gefäss vor und setzt die Destillation fast bis zur Trockne fort. Zuweilen genügt es,

---

1) Kohlensaures Natron als Grundmasse in seinem Verhalten zu anderen feuerbeständigen Verbindungen in: Schott's Beiträge zur Kenntniss der unorganischen Schmelzverbindungen. Braunschweig 1881, S. 72.

2) Tragapparat für Säuren in Dingl. 237, 378. — Ballon-Ausguss Apparate f. Säuren u. s. w. von Hugo Allsch & Co. Berlin, Belle-Alliancestrasse 11.

die Säure mit einigen Tropfen salpetersaurem Silberoxyd zu versetzen, nach mehrtägigem Absetzen des Chlorsilbers im Dunkeln die klare Flüssigkeit abzuziehen und, z. B. bei Goldproben, mit einem nicht schädlichen Silbergehalte zu verwenden. Wollte man solche, noch etwas Chlorsilber enthaltende Säure destilliren, so entwickelt sich während der ganzen Dauer der Destillation Chlor, indem sich Chlorsilber mit kochender Salpetersäure in Chlorgas und salpetersaures Silberoxyd umsetzt. Man bestimmt die Dichtigkeit der Säure entweder mittelst eines Beaumé'schen Aräometers oder ihren Gehalt an wasserfreier Säure durch eine volumetrische Sättigungsanalyse.

Salzsäure.

2) Salzsäure, ClH, und zwar:

a) Rohe Salzsäure von 1.19 spec. Gew., von Eisenchlorid gelb gefärbt, auch Chlor, schweflige Säure und Schwefelsäure enthaltend;

b) reine Salzsäure von 1.104 spec. Gew., farblos, ohne Rückstand verdampfend, weder direct, noch nach vorherigem Aufkochen mit Salpetersäure durch Chlorbariumlösung zu trüben (Schwefelsäure und schweflige Säure), ohne Indigolösung zu entfärben oder Goldplättchen aufzulösen (Chlor, Salpetersäure) und ohne Reaction auf Eisenoxyd bei Zusatz von Rhodankalium (§ 69, 3).

Königswasser.

3) Königswasser (Salpetersalzsäure), durch Zusammenmischen von 2—4 Thln. concentrirter Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure dargestellt, wobei die Salpetersäure den Wasserstoff der Salzsäure oxydirt und neben Chlor Stickoxydgas entsteht, welch ersteres einige Metalle (Gold, Platin), welche weder in Salzsäure, noch Salpetersäure allein löslich sind, löst und in Chloride verwandelt. Auch bei Abwesenheit von Metallen wirken die Bestandtheile des Königswassers in angegebener Weise auf einander ein, es verbindet sich dann aber weiter ein Theil des Chlors mit dem Stickoxyd zu gasförmiger, gelber, in einer sehr kalten Röhre als rothbraune Flüssigkeit sich verdichtender Chloruntersalpetersäure, $NOCl_2$; bei längerem Erhitzen des Königswassers condensirt sich noch flüchtigere chlorsalpetrige Säure, NOCl. Gold giebt mit Königswasser Goldchlorid und Chloruntersalpetersäure; Silber, Kupfer, Quecksilber, Phosphor, Arsenige Säure und Eisenchlorür Stickoxyd; Zinn und die Wasser zersetzenden Metalle geben ohne Gasbildung Chlorammonium, und Zinnchlorür giebt Stickoxydul.

Englische Schwefelsäure.

4) Englische Schwefelsäure, SH_2O_4 oder SO_3, H_2O, von 1.85 spec. Gew. und einem Siedepunkte von 325° C., im gewöhnlichen käuflichen Zustande mit einem Gehalte an salpetriger oder Salpetersäure (Rothfärbung einer Eisenvitriollösung), Arsen (im Marsh'schen Apparate zu erkennen), Blei, Eisenoxyd und Kalk (Trübung bei Zusatz von 4 bis 5 Thln. Alkohol, Fällung von Schwefelmetallen durch Schwefelwasserstoffgas). Reine Säure ist farblos, verdampft ohne Rückstand und giebt keine Reaction mit den angeführten Reagentien.

Essigsäure.

5) Essigsäure, $C_2H_4O_2$, von 1.04 spec. Gew. In reinem Zustande verdampft sie ohne Rückstand, giebt keine Reactionen mit Schwefelwasserstoff, Silber- und Barytlösung oder mit Schwefelammonium nach vorherigem Neutralisiren und entfärbt beim Erhitzen damit Indigolösung nicht.

Alkohol.

6) Alkohol von verschiedener Grädigkeit und destillirtes Wasser.

65. Fällungsmittel. Dieselben können theilweise gleichzeitig auch als Lösungsmittel dienen (z. B. Ammoniak).

Fällungsmittel.

1) Schwefelwasserstoff, SH_2, mittelst Schwefeleisens oder Schwefelcalciums und verdünnter Schwefelsäure in den S. 110 angegebenen Apparaten dargestellt. Das Schwefeleisen erhält man durch portionenweises Eintragen eines innigen Gemenges von 21 Thln. Schwefelblumen und 30 Thln. Eisenfeile in einen rothglühenden Schmelztiegel im Windofen.

Schwefelwasserstoff.

2) Aetzammoniak, NH_4O, von 0.96 spec. Gew. mit 10 Proc. Ammoniak, sowie Aetzkali und Aetznatron.

Aetzammoniak.

3) Kohlensaures Ammoniak (S. 33) gemeinschaftlich mit Aetzammoniak, im Verhältnisse von 1 : 3, z. B. zum Fällen und Auflösen von Zinkoxyd.

Kohlens. Ammoniak.

4) Kohlensaures Kali und Natron (S. 140).

Kohlens. Kali u. Natron.

5) Eisenvitriol, $FeO, SO_3 + 7 H_2O$ oder $FeSO_4 + 7 H_2O$, mit 25.9 FeO (26.1 Fe), 28.8 SO_3 und 45.3 H_2O, muss frei von Eisenoxydsalz sein (z. B. bei der Braunsteinprobe), sich also ohne Zurücklassung von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd mit blassgrüner Farbe in Wasser lösen.

Eisenvitriol.

Ein zur höheren Oxydation weniger geneigtes Präparat erhält man durch Auflösen von Eisenfeile in Schwefelsäure, so dass ein Ueberschuss von Eisen bleibt, Zumischen von Alkohol zur warmen Lösung, so lange noch eine Fällung entsteht, starkes Umrühren, Auswaschen des krystallinischen Pulvers auf dem Filter mit Weingeist, Trocknen auf Fliesspapier an der Luft bis zum Verschwinden des Weingeistgeruches und Aufbewahren in einem wohl verschlossenen Glase.

6) Unterschwefligsaures Natron[1]), $Na_2S_2O_3$ oder Na_2O, S_2O_2, mit 39.2 Na_2O und 60.8 S_2O_2 (40.5 S), fällt aus sauren Lösungen dieselben Metalle als Schwefelmetalle aus, wie Schwefelwasserstoff (Kupfer, Blei, Antimon, Arsen u. s. w.), nicht aber Nickel, Kobalt, Mangan, Zink u. s. w.), und wird hauptsächlich bei Kupferproben angewandt. Das Salz des Handels enthält gewöhnlich schwefelsaures Natron und Chlornatrium, welche meist die Reactionen nicht beeinträchtigen.

Unterschwefligs. Natron.

7) Schwefelnatrium, Na_2S, mit 59 Na und 41 S.

Schwefelnatrium.

Zur Darstellung von Schwefelnatrium behufs Ausziehung von Schwefelantimon, Schwefelzinn und Schwefelarsen (bei der schwedischen Kupferprobe) glüht man 1 Thl. Glaubersalz mit $^1/_2$ Thl. Holzkohlenpulver oder Mehl, laugt aus und löst in dem Einfach-Schwefelnatrium Schwefelblumen auf, um eine höhere, kräftiger lösend wirkende Schwefelungsstufe zu erhalten.

Sonstige Fällungsmittel können noch sein: Chlorbarium, Salzsäure und Chlormetalle, Rhodanalkalien, Metalle (Eisen, Zink), essigsaures Natron u. s. w.

66. Oxydations- und Reductionsmittel.

Oxydations- u. Reductionsmittel.

1) Als Oxydationsmittel verwendet man ausser Salpetersäure hauptsächlich:

a) Chlorsaures Kali, $KClO_3$ oder K_2O, Cl_2O_5 mit 38.49 K_2O und 61.51 Cl_2O_5 gemeinschaftlich mit Salzsäure zum Auflösen von Schwefelmetallen, wenn Salpetersäure wegen schwieriger Entfernung ihres Ueberschusses zu vermeiden ist; auch sonst als Oxydationsmittel namentlich des Eisenoxyduls, z. B. bei der Fuchs'schen Eisenprobe, gebräuchlich.

Chlors. Kali.

---

1) Zusammensetzung und quantitative chemische Untersuchung: in den Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 13, 2277; 14, 438 (Bernthsen).

Chamäleon. b) Uebermangansaures Kali (s. S. 166).

Brom. c) Brom[1]) in 10procentiger Bromkaliumlösung, z. B. zur Fällung von Mangan aus essigsaurer Lösung, zur Umwandlung von Schwefelarsen in Arsensäure u. s. w. Die Lösung ist neutral und concentrirt, während die sonst gebräuchliche Lösung des Broms in Salzsäure[2]) stark sauer ist.

2) Als Reductionsmittel dienen ausser Zinn-, Eisen- und Kupferchlorür, sowie unterschwefligsaurem Natron gewisse Metalle, namentlich

Eisen. a) Eisen, zur Präcipitation von Kupfer in Gestalt von 30—50 mm langen und 2—3 mm dicken blanken Drahtstiften oder als Pulver angewandt. Nach Winkler[3]) stellt man ein wirksames Eisenpulver dadurch her, dass man 11 Thle. Blutlaugensalz gut entwässert, mit 4 Thln. Eisenoxyd und 3 Thln. entwässertem kohlensaurem Kali innig mengt, bis zum Nachlassen der Gasentwickelung glüht, die Masse mit heissem Wasser auswäscht, bis das Filtrat Silberlösung nicht mehr trübt, und dann das Pulver trocknet. Aus Lösungen von Kupfer und Nickel fällt das Eisenpulver in der Kälte nur Kupfer, in der Wärme auch etwas Nickel. — Feiner Claviersaitendraht dient bei der Maassanalyse zur Bestimmung des Titers von Chamäleon.

Die nachstehende Tabelle zeigt in den verticalen Linien die reducirbaren, in den horizontalen die reducirenden Metalle. + bezeichnet die Reducirbarkeit, — das indifferente Verhalten.

	Au	Pt	Ag	Hg	As	Sb	Cu	Bi	Pb	Sn	Fe	Ni	Cd
Zn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—
Fe	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Sn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
Pb	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Co	+	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Cu	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
Bi	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
As	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mn	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hg	+	+	+										
Ag	+	+											

Zink. b) Zink. Dasselbe dient in Stäbchen- oder Granalienform, seltener in Pulverform[4]) statt des Eisens zum Fällen von Kupfer, fällt aber schon in der Kälte etwa vorhandenes Nickel in Etwas mit. Dasselbe muss zu diesem Zwecke frei von Metallen (Kupfer, Blei u. s. w.) sein, welche, in verdünnten Säuren unlöslich, das Kupfer verunreinigen. — Nach Brown[5]) erfolgt pulverförmiges Zink durch Erhitzen desselben auf 210° C., wobei es sehr spröde wird, Zerstossen im Mörser, Sieben

1) Fresen. Ztschr. 1880, S. 468. 2) Dingl. 219, 544. 3) B. u. h. Ztg. 1863, S. 348.
4) Dingl. 228, 378. Fresen. Ztschr. Bd. 20 (Mann). 5) Iron 1878, S. 361.

und Beuteln. Solches Zink ist zur Reduction von Eisenerzen auf trockenem Wege empfohlen, um dieselben z. B. für die Margueritte'sche Probe löslich zu machen. Organische Substanzen enthaltendes stark geröstetes und dann mit Zinkpulver behandeltes Eisenerz löst sich schwer, leichter aber nach Classen [1]), wenn man dasselbe einige Zeit mit Kalilauge digerirt, um das Oxyd in Hydrat zu verwandeln. — In der Maassanalyse reducirt man mittelst Zinks Eisenoxyd zu Oxydul (Margueritte'sche Eisenprobe) und es ist dabei ein Eisengehalt desselben schädlich.

Man erhält für die meisten Zwecke ein hinreichend reines Material [2]), wenn man gutes schlesisches oder altenberger Zink in einer Retorte aus hessischem Thone im Gebläseofen so stark erhitzt, dass dasselbe überdestillirt und aus dem mit einem Thonpfeifenstiele öfters aufzustockelnden Retortenhals in ein Gefäss mit Wasser tröpfelt. Der Siedepunkt des Zinkes liegt etwa bei 1040° C. — Nach einem vollständigeren Reinigungsverfahren werden 50 g Handelszink etwa $1/4$ Stunde lang in einem Porzellantiegel über der Lampe geschmolzen gehalten, worauf man mit einem Holzspane polt, die Oxydschicht abstreicht, nach einigen Minuten die Hälfte des Zinks ausgiesst in einen andern Tiegel, dieselben Operationen damit noch mehrmals wiederholt und zuletzt das Zink auf eine kalte Zinkplatte mit oxydfreier Oberfläche tröpfelt, so dass jeder Tropfen ein leichtzerbrechliches dünnes Scheibchen bildet. Die Masse wird zweckmässig unter einer Glasglocke neben Chlorcalcium aufbewahrt. Sehr rein ist amerikanisches Passaiczink. — Arsenfreies Zink wird erhalten, wenn man in das geschmolzene Metall ein- oder zweimal mit Hilfe eines Eisendrahtes ein Stück Salmiak eintaucht und auf dem Boden festhält, wobei sich dann Chlorarsen verflüchtigt. — Ein eisenfreies Zink giebt in Schwefelsäure gelöst mit Chamäleonlösung gleich eine rothe Färbung.

Kupfer.

c) Kupfer. Manche Kupfersorten des Handels (z. B. schwedisches Kupfer, Paschkow-Kupfer) sind hinreichend frei von fremden Beimengungen (Blei, Eisen, Arsen, Antimon u. s. w.) und enthalten nur etwas Kupferoxydul.

Bei den gewöhnlichen Raffinat- oder Garkupfersorten des Handels ist nach Reischauer [3]) und Fleitmann [4]) ein Theil der Verunreinigungen (Sb, As, Sn, Pb, Ni, Fe) mit Kupfer legirt und bleibt beim Behandeln mit Salpetersäure entweder als Oxyd (Sb, Sn) oder als Salz ($PbSO_4$ bei einem Gehalte an Pb und S) oder als Schwefelmetall (Cu) neben freiem Schwefel und gewöhnlich etwas As zurück; ein anderer Theil der Verunreinigungen (namentlich Fe, Ni und Pb) ist im Kupfer neben Kupferoxydul und alkalischen Erden im oxydirten Zustande vorhanden, gebunden an Kiesel-, Antimon-, Arsensäure und Zinnoxyd, und bleibt beim Behandeln mit Salpetersäure als schwerlöslich theilweise zurück. Der beim längeren Kochen von solchem Kupfer in Eisenchloridlösung auf demselben sich zeigende schwarze Ueberzug enthält zum Theil diese Verunreinigungen; bei ganz reinem Kupfer scheint er aus sehr feinvertheiltem Kupfer zu bestehen, nach Ebermeyer [5]) aus Kupferoxyd (Fuchs'sche Eisenprobe, Fikentscher's Braunsteinprobe).

Das reinste Kupfer stellt man auf galvanischem Wege aus einer reinen Kupfervitriollösung in cohärentem Zustande her, kann auch aus dieser durch Eisen Kupfer in der Wärme pulverförmig niederschlagen, mit heissem Wasser aussüssen, mit reiner Salzsäure kochen, wieder vollständig auswaschen, trocknen, im Thontiegel unter einer Borax- oder Glasdecke zusammenschmelzen, zu einem Zain ausgiessen und diesen auswalzen. Das in Streifen geschnittene, trocken aufbewahrte Kupfer muss vor dem Gebrauche nochmals kurze Zeit mit Salzsäure digerirt, abgewaschen und schnell bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet werden.

---

1) Fresen. Ztschr. 17, 182. 2) Zinkanalyse in Fresen. Ztschr. Bd. 20 (Günther). Zinkstaubanalyse in Fresen. Ztschr. 17, 465 (Fresenius); 19, 50 (Drewsen). 3) B. u. h. Ztg. 1864, S. 384. 4) Ebend. 1865, S. 123. 5) Erdm. J. f. pr. Chem., Bd. 70, S. 143.

B. Reagentien zu maassanalytischen Proben.

Nöthige Reagentien.

67. Allgemeines. Ausser den in den vorhergehenden §§ aufgeführten Reagentien zur Versetzung der Probesubstanz in löslichen und für das Titriren geeigneten Zustand bedarf man bei Maassanalysen der Reagentien zur Anfertigung der Normallösungen (S. 46) und der Indicatoren (S. 45) behufs Erkennung des Reactionsendes beim Titriren.

Reagentien zu Normallösungen.

68. Reagentien zu Normallösungen. Hierher gehören hauptsächlich:

Uebermangansaures Kali.

1) Uebermangansaures Kali (Chamäleon), $KMnO_4$ oder K_2O, Mn_2O_7 mit 29.8 K_2O und 70.2 Mn_2O_7, dessen Wirkung darauf beruht, dass dasselbe an oxydable Körper, z. B. niedrigere Oxydationsstufen (FeO, Cu_2O u. s. w.) oder sonst $^5/_7$ des Sauerstoffgehaltes der Säure abgiebt, und ein farbloses Manganoxydulsalz entsteht ($2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,SH_2O_4 = 5\,(Fe_2)\,(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$ oder $2\,K_2O, Mn_2O_7 + 10\,(FeO, SO_3) + 8\,(SO_3\,H_2O) = 5\,(Fe_2O_3, 3\,SO_3) + K_2O, SO_3 + 2\,(MnO, SO_3) + 8\,H_2O$). Das Reagens muss in einer mit Glasstöpsel wohl verschlossenen Flasche aufbewahrt werden, weil dasselbe mit organischen Körpern (z. B. Staub, Korksubstanz, Kautschuk u. s. w.) in Berührung leicht desoxydirt wird. Aus diesem Grunde lassen sich für Chamäleon nicht die gewöhnlichen Quetschhahnbüretten (S. 114) anwenden. Neben Salzsäure wird Chamäleon verwendbar bei Zusatz von schwefelsaurem Manganoxydul.[1])

Man schmilzt nach Gregory[2]) zu seiner Bereitung 10 g festes Aetzkali in einem hessischen Tiegel, fügt 7 g chlorsaures Kali hinzu und zuletzt 8 g sehr feingepulverten Braunstein und erhält die Masse unter Umrühren mit einem eisernen Spatel so lange in dunkler Rothglühhitze, bis eine mit dem Spatel herausgenommene Probe sich in Wasser mit tiefgrüner Farbe (mangansaures Kali) löst. Alsdann schüttet man die bröcklige Masse auf eine kalte Stein- oder Eisenplatte, übergiesst sie in einem Kolben mit 1 l Wasser und kocht, bis die grüne Farbe der Lösung in eine rothe übergegangen ist, indem sich dabei die Mangansäure in Uebermangansäure und Mangansuperoxydhydrat zersetzt ($3\,MnO_3 = Mn_2O_7 + MnO_2$). Man giesst die klare rothe Lösung von übermangansaurem Kali von dem niedergeschlagenen Mangansuperoxydhydrat ab, bringt ihr Volumen durch destillirtes Wasser wieder auf 1 l und bestimmt auf die später anzugebende Weise den Titer dieser Normallösung. — Oder besser dampft man ein Gemisch von 1 Thl. sehr feingepulvertem Braunsteine mit einer concentrirten Lösung von 12 Thln. Aetzkali in einem eisernen Gefässe ein, erhitzt die trockene Masse im Sauerstoffstrome auf Dunkelrothgluth, bis nichts mehr absorbirt wird, zieht die Masse mit kaltem Wasser aus, leitet Kohlensäure ein, um die Mangansäure in Uebermangansäure überzuführen, bis die Lösung violettroth gefärbt ist, decantirt oder hebert ab, verdunstet rasch und lässt krystallisiren, wobei grosse rhombische Prismen erfolgen, im auffallenden Lichte fast schwarz und metallisch glänzend, im durchfallenden tief purpurroth, in 16 Thln. kaltem Wasser, leichter in siedendem löslich mit intensiv violettrother Färbung. Das auf die erste Weise hergestellte amorphe Salz enthält überschüssiges Aetzkali, welches die Lösung noch veränderlicher und eine gewisse Menge Mangansuperoxyd während des Versuches fällen macht. Bei Bereitung mittelst chlorsauren Kalis bleibt im Chamäleon Chlorür, welches beim Versuche Salzsäure und Chlor entwickelt, wenn die Lösung heiss und concentrirt ist; letzteres zersetzt dann das Chamäleon.

Bei der schwankenden Zusammensetzung des Braunsteins fällt nach der ersteren Methode auch die Bereitung des Chamäleons verschieden aus, weshalb man sich nach

1) Pogg. Ann. 119, 218. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1258 (Kessler). Ebend. 1881, S. 779 (Zimmermann). 2) Fresenius, quantitative Analyse. 6. Aufl. 1871, S. 132. — Städler's Methode in Erdm. J. 103, 107.

Gräger [1]) besser statt des ersteren des rothen Manganoxydes bedient, welches sich als Nebenproduct aus der bei der Chlorbereitung erfolgenden Manganlösung erhalten lässt. Man fügt zu derselben so viel Soda, bis die Flüssigkeit farblos geworden, d. h. alles Eisen nebst etwas Mangan ausgefällt ist, filtrirt, wäscht aus, schlägt durch kohlensaures Natron das Mangan nieder und glüht den völlig ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag, wobei derselbe in Mn_3O_4 übergeht. Man kocht dann Aetzkalilauge, welche 184 Thle. Aetzkali enthält, mit 100 Thln. chlorsaurem Kali rasch ein, mengt dabei 130 Thle. des schwarzbraunen Manganoxydpulvers innig bei, bringt die Masse über der Spirituslampe zur Trockne, schmilzt und erhält das Ganze etwa $^1/_4$ Stunde im schwachen Rothglühen. Die erkaltete Schmelze löst man in Wasser und leitet zur Umwandlung des freien, auf die Uebermangansäure zersetzend einwirkenden Aetzkalis in zweifach kohlensaures Salz so lange Kohlensäure ein, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf weissem Fliesspapiere einen rein rothen Fleck giebt. Die durch in einem Glastrichter befindlichen gepulverten Marmor [2]) filtrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation abgedampft. Das angewandte Kalihydrat muss möglichst frei von Kohlensäure sein, weil dies von wesentlichem Einflusse auf die Ausbeute an Chamäleon bei jeder Darstellungsmethode ist.

2) **Schwefelnatrium** (S. 163). Dasselbe dient bei Fällungsanalysen zur Ausscheidung gewisser Metalle (Zink, Kupfer, Kobalt, Nickel u. s. w.) aus ammoniakalischer Lösung, und da es wegen seiner Veränderlichkeit bei Luftzutritt in einer gut verschlossenen Flasche aufzubewahren ist, muss der Titer öfters controlirt werden. *Schwefelnatrium.*

Zu seiner Bereitung stellt man zunächst Aetznatronlauge auf die Weise her, dass man 1 Thl. gereinigte krystallisirte Soda in 5 Thln. Wasser löst, die Lösung in einem blanken eisernen Kessel zum Sieden bringt und nach und nach Kalkbrei (1 Thl. gebrannter Kalk mit soviel Wasser übergossen, dass dasselbe einige Zoll hoch darüber steht) hinzufügt, bis eine abfiltrirte Probe mit Säuren nicht mehr braust. Man kocht dann noch $^1/_4$ Stunde, lässt sich den Kalk in dem vom Feuer abgehobenen und bedeckt gehaltenen Kessel während etwa 6 Stunden absetzen, zieht die klare Lauge ab, extrahirt den Bodensatz nochmals mit kochendem Wasser, dampft die Lauge in dem Kessel bis zu 1.16 spec. Gew. ein, lässt sie im bedeckten Kessel abkühlen und bewahrt sie in einem luftdicht schliessenden Gefässe auf. Zur Darstellung von Schwefelnatrium theilt man eine gewisse Menge Aetznatronlauge in zwei gleiche Theile, sättigt den einen Theil vollständig mit Schwefelwasserstoffgas und mischt den andern Theil hinzu, wo sich dann Einfach-Schwefelnatrium bildet, welches den Titer weniger leicht verliert, als das höhere.

3) **Cyankalium** (S. 140, 155). Es genügt, z. B. zur **Parkes**'schen Kupferprobe, das zum Vergolden, zu photographischen Zwecken u. s. w. angewandte Cyankalium des Handels, welches cyansaures Kali, Aetzkali, kohlensaures Kali und Ammoniak, zuweilen auch schwefelsaures Kali, Chlorkalium und Schwefelkalium enthalten kann. *Cyankalium.*

4) **Chlornatrium** (S. 159). Dasselbe wird entweder im gewöhnlichen oder gereinigten Zustande (S. 160) bei der **Gay-Lussac**'schen Silberprobe angewandt. *Chlornatrium.*

5) **Chlorbarium**, $BaCl_2 + 2 H_2O_2$ mit 56.1 Ba, 29.1 Cl und 14.8 H_2O. Das Chlorbarium des Handels dient zur Bestimmung der Schwefelsäure. Ein Gehalt an Aetzbaryt schadet nicht. *Chlorbarium.*

6) **Jodkalium**, KJ mit 23.4 K und 76.6 J, darf beim Eintragen einer Probe in verdünnte Schwefelsäure diese nicht bräunen oder zugesetzten Stärkekleister (S. 169) nicht bläuen, indem sonst aus anwesendem jodsaurem Kali Jod frei geworden ist. Bei der ersteren Probe mit Schwefelsäure setzt man der Jodkaliumlösung besser etwas doppeltkohlensaures Natron hinzu, damit durch Kohlensäureentwickelung *Jodkalium.*

1) Erdm. Journ. f. pr. Chem., Bd. 96, S. 169. 2) Ebend. Bd. 96, S. 168.

die Luft ausgetrieben wird, welche aus der durch Schwefelsäure ausgeschiedenen Jodwasserstoffsäure Jod entwickeln könnte. Mohr hat ein Verfahren zur Reinigung des Jodkaliums von Jodsäure angegeben. Einen Chlorgehalt kann man in dem Salze dadurch nachweisen, dass man dasselbe in Wasser löst, salpetersaures Silber im Ueberschusse zusetzt, dann Ammoniak im Ueberschusse, welches das Chlorsilber vom Jodsilber weglöst, schüttelt, filtrirt und zum Filtrate Salpetersäure fügt, wo dann eine entstehende Trübung Chlorsilber anzeigt. Man löst gewöhnlich in Jodkalium reines, keinen fixen Rückstand beim Erhitzen hinterlassendes Jod auf und benutzt dann die oxydirende Wirkung des Jods (z. B. bei arseniger Säure, § 215, 3), oder man treibt durch Oxydationsmittel (Chlor bei der Braunsteinprobe u. s. w.) eine äquivalente Menge Jod aus dem Jodkalium aus, welches erstere im freien Zustande Stärkekleister bläut (S. 169) und durch eine titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron, welches man bis zum Verschwinden der blauen Färbung durch Bildung von Jodwasserstoff mit tetrationsaurem Natron zusetzt, bestimmt wird ($2\,J + 2\,S_2O_2 + H_2O = S_4O_5 + 2\,HJ$). — Jod, welches beim Erhitzen auf einem Uhrglase einen Rückstand hinterlässt, kann man auf die Weise reinigen, dass man käufliches Jod mit dem sechsten Theile seines Gewichtes Jodkalium zusammenreibt, das getrocknete Gemenge auf eine mit einem Trichter bedeckte flache Porzellanschale thut und den Trichter durch übergeklebte Papierstreifen an der Schale befestigt. Beim Erhitzen der Schale sublimirt dann reines Jod.

Unterschwefligs. Natron.

7) Unterschwefligsaures Natron (S. 163) zur Fällung von Schwefelmetallen (z. B. Quecksilber), zur volumetrischen Bestimmung des Eisens (Behandlung von Eisenchlorid mit Jodkalium, wobei Eisenchlorür und Jod entstehen nach der Formel: $Fe_2Cl_6 + 2\,KJ = 2\,FeCl_2 + 2\,KCl + 2\,J$, Zusatz von sich blau färbendem Stärkekleister, dann von unterschwefligsaurem Natron, wie bei Nr. 6) u. a.

Kupferchlorür.

8) Kupferchlorür, Cu^2Cl^2 mit 64.16 Cu, dient als Reductionsmittel bei Eisenproben.

Man löst reines Kupferblech in Königswasser, dampft zur Entfernung der Salpetersäure ab, nimmt den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser auf, bringt die Lösung mit einem ungefähr gleichen Gewichte des trockenen Kupferchlorides Kochsalz in einen Kolben, stellt Kupferblechstreifen hinein und erhitzt so lange zum Kochen, bis die Lösung nahezu farblos geworden, wo dann alles Kupferchlorid in Chlorür übergegangen ist, dessen Ausscheidung durch den Kochsalzzusatz vermieden wird. Man lässt die Lösung im verkorkten Kolben erkalten, verdünnt sie dann mit salzsäurehaltigem Wasser so weit, dass 1 ccm derselben etwa 6 mg Eisen entspricht, und bewahrt sie in einer grossen Flasche mit dicht schliessendem Stöpsel auf, in welche eine vom Boden bis beinahe zum Halse reichende Spirale von starkem Kupferdraht gestellt wird, um das Kupferchlorür vor Oxydation zu schützen. Desgleichen bringt man in die kleinere Flasche zum currenten Gebrauche eine solche Spirale. Wenngleich dieselbe in angegebener Weise monatelang schützt, so ist es doch zweckmässig, von Zeit zu Zeit den Titer der Kupferchlorürlösung zu bestimmen.

Eisenchlorid.

9) Eisenchlorid, Fe^2Cl^6 mit 33.8 Fe und 66.2 Cl.

Claviersaitendraht oder eiserne Nägel werden im Ueberschusse mit verdünnter Salzsäure (1 Säure und 10 Wasser) behandelt, filtrirt, so lange unter öfterem Umschütteln Chlorgas eingeleitet, bis Eisenkaliumcyanid keinen blauen Niederschlag mehr giebt, zur Entfernung des überschüssigen Chlors erwärmt und die Lösung mehr oder weniger (z. B. aufs 20fache) verdünnt. — Oder man löst das Eisen in Salzsäure

und chlorsaurem Kali und treibt durch Erhitzen die chlorige Säure aus. Die Lösung wendet man z. B. bei der Zinnprobe, bei Eisenproben zum Titriren des Kupferchlorürs u. s. w. an.

Schwefels. Eisenoxydul.

10) Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6 H_2O$ oder $FeO, SO_3 + (NH_4O)_2 SO_3 + 6 H_2O$. Dasselbe, zur Bestimmung des Titers des Chamäleons dienend, wird erhalten durch Auflösen von 14 Thln. Eisenvitriol in 30 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Säurehydrat und 5 Wasser), Zusatz von 18 Thln. 10procentigem Ammoniak, Verdampfen in einer Porzellanschale bis zum Salzhäutchen, Abkühlenlassen behufs der Krystallisation, Abspülen der schwach meergrünen Krystalle mit wenig Wasser, rasches Trocknen zwischen Fliesspapier und Aufbewahren in einem verschlossenen Gefässe.

Saures chromsaures Kali.

11) Saures chromsaures Kali, $K_2Cr_2O_7$ oder $K_2O, 2 CrO_3$ mit 31.8 K_2O und 68.2 CrO_3. Das im Handel vorkommende, meist mit Schwefelsäure verunreinigte Salz wird zur Entfernung derselben wiederholt umkrystallisirt und auf einen Rückhalt an Schwefelsäure dadurch geprüft, dass man die Krystalle in Salzsäure löst, die Lösung unter Zusatz von Alkohol etwas erwärmt, wobei schön smaragdgrünes Chromoxydsalz entsteht, und die grüne Lösung mit Chlorbarium auf Schwefelsäure prüft. Die wasserfrei krystallisirenden Krystalle werden zur Entfernung von hygroskopischem Wasser in einer Porzellanschale bei möglichst niedriger Temperatur eingeschmolzen, über Chlorcalcium unter einer Glasglocke erkalten gelassen, in ein Stöpselglas gethan, vor der Anwendung nochmals im Wasserbade getrocknet und über Chlorcalcium abgekühlt. Das Salz wird u. a. bei der Penny'schen Eisenprobe verwandt.

Zinnchlorür.

12) Zinnchlorür, $SnCl_2$ mit 62.1 Sn und 37.9 Cl. Reines englisches Zinn wird in einer Porzellanschale geschmolzen, die vom Feuer genommene Schmelze mit einem Pistill bis zum Erstarren gerieben, das feinkörnige Metall mit concentrirter Salzsäure von 1.12 spec. Gew. gekocht, wobei Zinn im Ueberschusse bleiben muss, bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung, dann folgt Filtriren der Lösung, Aufbewahren in einer Stöpselflasche bei hinzugethanen Stanniolstreifen oder in einer in ihrem leeren Raume mit Kohlensäure gefüllten Flasche (S. 47), um eine Oxydation zu vermeiden, nachdem die concentrirte Lösung mit etwa der 9fachen Menge verdünnter Salzsäure (1 Säure und 2 Wasser) verdünnt ist. Das Zinnchlorür dient u. a. zur Bestimmung des Eisens in Oxydlösung.

Wirkungsweise.

69. Indicatorsubstanzen. Dieselben dienen hauptsächlich zur Erkennung

1) von freiem Schwefel, z. B. Eisenchlorid, Nickelchlorür und Bleizucker bei der Zinkprobe (§ 181), feuchtes Schwefelzink und Nitroprussidnatrium bei der Kupfer-Nickelprobe (§ 117). Während erstere Substanzen schwarze Färbungen veranlassen, giebt Nitroprussidnatrium $= Na_2Fe(CN)_5(NO)$ intensiv rothe;

2) von freiem Jod der Stärkekleister, dadurch erhalten, dass man 1 g Stärkemehl in einer Reibschale mit 1 g Wasser zu einem Breie anreibt, 6—10 g reine Salzsäure hinzufügt und die Flüssigkeit in einer Flasche mit Glasstöpsel aufbewahrt. Die anfangs schleimige,

nach und nach dünnflüssig werdende und dann ihre Wirksamkeit verlierende Substanz muss von Zeit zu Zeit erneuert werden. — Auch kann man mit kaltem Wasser verriebene Stärke mit etwa 100 Thln. kochendem Wasser in der Reibschale umrühren, die Flüssigkeit in einen hohen Cylinder giessen, sich absetzen lassen, das Klare abgiessen, den Rest filtriren und zu der abgekühlten Flüssigkeit so viel Kochsalz hinzufügen, als sich darin aufzulösen vermag. Nach dem Klären hebt man das Reagens in kleinen Fläschchen im Keller auf. Dasselbe wird von freiem Jod gebläut.

Es dient bald das Erscheinen der blauen Farbe als Reactionsende, wenn durch den kleinsten Ueberschuss eines Oxydationsmittels aus Jodkalium (S. 167) Jod frei gemacht worden (Probe auf arsenige Säure, § 215, 3) oder auch das Verschwinden der blauen Färbung, wenn man das Jod in Jodwasserstoffsäure verwandelt (Eisenprobe, § 170);

3) von Eisenoxyd Schwefelcyankalium (Rhodankalium) KCNS, indem die daraus entwickelte Rhodanwasserstoffsäure (HCNS) aufgelöste Eisenoxydsalze (nicht Oxydulsalze) tief blutroth färbt (Eisenrhodanid);

4) von Säuren Lakmustinctur, deren Reaction, wenn man nur nach dem Ansäuern alle Kohlensäure durch längeres Kochen entfernt, eben so scharf ist, wie diejenige von neuerdings vorgeschlagenen anderen Indicatoren (Rothholztinctur, Phenol, Phtalein, Fluorescin, Apfelsinenschaaletinctur, Cyanin, Rosolsäure, Santelholzextract, Mesithilensäure, Alizarin u. s. w.). Die neutralen Salze verändern die violette Farbe der Lakmustinctur nicht; von Säuren wird dieselbe roth, von Alkalien blau gefärbt. Benutzt man Lakmus bei Abwesenheit des Tageslichtes, so muss man zur Beleuchtung eine gelbe Natronflamme, durch Einbringen eines Stückchen Kochsalz auf einem Platindrahte in den Gasbrenner erzeugt, anwenden, bei welcher die rothe Lösung farblos, die blaue schwarz erscheint.

Die Lakmustinctur wird dargestellt durch Uebergiessen von käuflichem Lakmus mit wenig Wasser, Weggiessen desselben nach einiger Zeit, dann nochmaliges Uebergiessen mit 6 Thln. Wasser, einige Zeit stehen lassen und Klären. Die Flüssigkeit wird in einem mit Papier bedeckten Gefässe aufbewahrt.

Specieller Theil

der

metallurgischen Probirkunst.

I. BLEI.

70. Allgemeines. Man wendet häufiger trockene oder combinirte trockene und nasse Proben, als letztere allein an. Je nach der Beschaffenheit der Erze und Producte und der gewählten, davon abhängigen Probirmethode sind die Resultate der trockenen Proben, welche meist eine Zerlegung des Probirgutes durch alkalische Zuschläge mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von Eisen oder Reductionsmitteln bezwecken, mehr oder weniger schwankend. Dies hat seinen Grund:

Trockene u. nasse Proben. Mängel der trockenen Proben.

1) In der Flüchtigkeit des Bleies, je nach der Zeitdauer des Schmelzens und der Höhe der Temperatur variabel, beides Factoren, deren richtige Normirung ihre Schwierigkeiten hat. Das bei 334° C. schmelzende Blei ist bei Luftabschluss unter der Weissglühhitze nicht merklich flüchtig und siedet bei 1600—1800° C., verdampft aber bei Luftzutritt in heller Rothglühhitze noch unter dem Schmelzpunkte des Bleioxydes (980° C.), welches letztere erst in Weissglühhitze flüchtig wird. Die Verflüchtigung des Bleies kann durch andere flüchtige Metalle (Arsen, Antimon, Zink) noch vergrössert werden. Auch Schwefelblei ist flüchtig.

2) In der Verschlackung von Blei, und zwar

a) im oxydirten Zustande, bei Anwesenheit von Reductionsmitteln weniger zu fürchten, als

b) im geschwefelten Zustande wegen Bildung von Schwefelsalzen mit gleichzeitig aus dem Flussmittel reducirtem Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Der durch derartige Verschlackung entstehende Verlust ist grösser, als der durch Verflüchtigung, und er wächst mit der Menge des Schwefels im Probirgute, sowie auch mit einem Gehalte an elektronegativen Schwefelmetallen (As_2S_3, Sb_2S_3, Cu_2S). Durch pas-

sende Zuschläge, im ersteren Falle Kohle, im letzteren Eisen, sucht man das verschlackte Blei aus seinen Verbindungen möglichst wieder auszuscheiden.

3) In der Verunreinigung des Bleies durch fremde Metalle. Diese, durch Eisen, alkalische Zuschläge oder Reductionsmittel aus ihren Verbindungen isolirt, gehen entweder ganz (Au, Pt) oder fast vollständig (Ag) ins Blei und ein über $^1/_2$ Proc. betragender Gehalt wird davon abgezogen, oder nur theilweise (Cu, Sb, As, Bi), indem sie sich anderntheils verflüchtigen und Blei mit fortreissen (Sb, As, Zn) oder Schwefelsalze bilden (Sb, As, Cu). Je mehr Schwefel vorhanden, um so mehr gehen Cu, Ag und Sb in die Schlacke. Zn hat wenig Verwandtschaft zum Blei und auch Fe geht nur spurenweise in dasselbe, es müsste sich sonst bei feiner Vertheilung in der Beschickung (z. B. als Eisenfeile oder aus Blutlaugensalz abgeschieden) damit mechanisch mengen. Aus nickel- und kobalthaltigen Erzen lässt sich das Blei bei passender Behandlung gut ausscheiden (siehe Nickelprobe). — Man sucht diese verunreinigenden Substanzen entweder vor Anstellung der Probe zu beseitigen durch Glühen bei Luftabschluss (Bleiglanz mit Schwefelkies oder solcher mit gediegen Arsen und Arsenkies, Bleispeise mit überschüssigem Arsen) oder durch Rösten (schwefelreiches, antimon- und arsenhaltiges Probirgut), oder man scheidet dieselben, was aber zu mehr oder weniger genauen Resultaten führt, aus dem erhaltenen Blei ab, z. B. Au, Pt und Ag durch Abtreiben, Cu durch Gaarmachen (wenn auf 1 Thl. Kupfer wenigstens 16 Thle. Blei kommen) oder bei grösserem Kupfergehalte durch die schwedische Probe, Antimon durch Wegrauchen unter der Muffel u. s. w. 1—5 Proc. Kupfer im Bleiglanze gehen fast ganz in die Schlacke. Bei einem gleichzeitigen Vorkommen von Kupfer, Antimon oder Arsen im Bleiglanze, z. B. in Gemengen von Bleiglanz mit Fahlerzen oder im Bournonit, lässt sich der trockene Weg wegen allzu grosser Unsicherheit nicht mehr anwenden.

Reiner Bleiglanz mit 86.6 Proc. Blei giebt nach den besten Probirmethoden bis 85.25 Proc. Blei; es kann aber bei unreineren Erzen der Bleiverlust auf 10 Proc. und mehr steigen. Bei nahezu gleichbleibender Erzbeschaffenheit kann man durch analytische Versuche ein für alle Mal ermitteln, wie gross der Bleiverlust bei dem gewählten Probirverfahren ist.

Man wägt die Bleikönige meist bis auf 1 Proc. aus und giebt den Gehalt unter Berücksichtigung der auf verschiedenen Hüttenwerken gestatteten, unten näher bezeichneten Differenzen an, seltener nach ganzen Procenten, als von 5 zu 5 Proc.

Nasse Proben.

Trotz der angeführten Mängel sind auf Hüttenwerken die trockenen Proben fast nur allein in Gebrauch, weil es an allgemeiner anwendbaren maassanalytischen Proben fehlt und der gewichtsanalytische Weg nur in wenigen Fällen (Schwefelsäureprobe, Rose's Bleibestimmung[1]) als Schwefelblei) die erforderliche Einfachheit besitzt.

Die besten Bleiproben sind für von fremden Schwefelmetallen freie Erze die Niederschlagsproben im eisernen Tiegel oder mit Eisen und schwarzem Flusse im Thontiegel; für fremde Schwefelmetalle ent-

1) Erdm. J. f. pr. Chem. 96, 257.

haltende Bleiverbindungen die Schwefelsäureprobe, mit dem trockenen Wege combinirt.

71. Classification der Bleiproben. Für die Auswahl der Bleiproben sind maassgebend: der Verbindungszustand des Bleies und die fremden Beimengungen der Qualität und Quantität nach. Darnach lässt sich folgende Classification machen:

Classification.

A. Trockene Proben.

I. Proben für geschwefelte Erze und Producte.

Bleiglanz, PbS mit 86.57 Pb; Bournonit, 3 Cu_2S, Sb_2S_3 + 2 (3 PbS, Sb_2S_3) mit 42.54 Pb, 13.03 Cu, 24.71 Sb und 49.72 S; Bleistein ($PbS, Fe_2S, Cu_2S)_n$ FeS mit mehr oder weniger AgS, ZnS, CoS, NiS, Sb_2S_3, As_2S_3, zuweilen auch gemengt mit $(Fe, Ni, Co)_2As$; Bleispeisen, hauptsächlich $(Fe, Ni, Co)_2As$ in Verbindung oder im Gemenge mit Schwefelmetallen von Pb, Fe, Cu, Sb, Zn, Ag; Ofenbrüche u. s. w.

A. Bleiglanz (mit mehr oder weniger Erden) **ohne** fremde Schwefel- und Arsenmetalle oder mit einem nur geringen Gehalte an letzteren.

1) Reine Bleiglanzschliege mit sehr wenig Erden: Zerlegung mittelst Eisens durch Schmelzen in eisernen Schalen (England) oder in eisernen Tiegeln (England, Frankreich, Belgien, Tarnowitz, Oberharz, Ems, Braubach, Commern u. s. w.).

2) Bleiglanze mit mehr Erden:

a) Zerlegung mittelst Eisens und kohlehaltiger alkalischer Zuschläge durch Schmelzen in Thongefässen (früher in Freiberg, Oberharz, Tarnowitz, Přibram, Müsen u. s. w.).

b) Zerlegung mittelst Potasche, besonders bei einem Gehalte an Schwefelarsen und Schwefelantimon (älteres Verfahren auf dem Oberharze und zu Tarnowitz).

B. Bleierze oder Producte (mit mehr oder weniger Erden) **mit** einem merklichen Gehalte an Schwefel-, Antimon- oder Arsenmetallen.

1) Glühen bei Luftabschluss in einer Tute und Schmelzen mit alkalischen Zuschlägen und Eisen nach *A.* 2) a) (Bleiglanz mit gediegen Arsen oder Arsenkies; desgl. mit höheren Schwefelmetallen, z. B. Schwefelkies; Bleispeisen mit überschüssigem Arsen).

2) Theilweises Abrösten und Schmelzen mit schwarzem Flusse und Eisen (Bleiglanz mit einfachen Arsen- und Schwefelmetallen, z. B. Zinkblende, Kupferkies, Bleistein, Bleispeise u. s. w.).

3) Schmelzen mit Potasche nach *A.* 2) b) bei einem Gehalte an Schwefelantimon und Schwefelarsen.

4) Arseniciren und Schmelzen mit Eisen und Solvirungsmitteln (kobalt- und nickelhaltige Substanzen).

C. Bleierze und Producte mit einem **grossen** Ueberschusse an Schwefel-, Antimon- oder Arsenmetallen und mit mehr oder weniger Erden.

1) Todtrösten und solvirend-reducirendes Schmelzen (Rammelsberger Erze am Unterharze, Bleistein u. s. w.).

2) Zersetzen durch Königswasser, Abdampfen mit Schwefelsäure und Zerlegung des dabei gebildeten unlöslichen schwefelsauren Bleioxydes durch Schmelzen mit schwarzem Flusse und Eisen (Schwefelsäureprobe, hauptsächlich für kupferhaltige Erze und Leche, in denen neben dem Blei- der Kupfergehalt bestimmt werden soll, sonst auch an Schwefelkies, Zinkblende, Schwefelarsen u. s. w. sehr reicher Bleiglanz).

D. Bleierze mit einem grossen Ueberschusse von Erden ohne merkliche Menge fremder Schwefelmetalle, z. B. Fluthafter.

Schmelzen mit kräftigen Solvirungs- und Entschwefelungsmitteln (Aetzalkalien) mit oder ohne Eisen oder Ansammlungsmitteln für das Blei (Silber).

II. Proben für oxydirte Erze und Producte.

A. Bleioxyde, sowie Salze, deren Säureradicale sich nicht mit dem Blei verbinden.

1) Schmelzen mit schwarzem Flusse, als: Glätte, PbO mit 92.83 Pb (Hüttenglätten mit 86—91.5 Pb); Mennige, Pb_3O_4 mit 90 Pb; Weissbleierz, PbO, CO_2 mit 77.52 Pb; Pyromorphit, $PbCl_2 + 3\,(3\,Pb_3O, P_2O_5)$ mit 69.5—76.2 Pb; Gelbbleierz, PbO, MoO_3 mit 57 Pb; Rothbleierz, PbO, CrO_3 mit 63.2 Pb; Wolframbleierz, PbO, WoO_3 mit 44.9 Pb.

2) Schmelzen mit schwarzem Flusse und Borax bei strengflüssigen Substanzen (saure Bleischlacken) oder mit Borax und Glas bei basischen Substanzen (basische Bleischlacken; bleiischer Herd, mit Bleioxyd durchdrungene Mergelmasse mit 60—70 Pb; Testasche vom Silberfeinbrennen u. s. w.).

B. Oxyde und Salze, deren Radicale geneigt sind, in den Bleikönig zu gehen.

1) Schmelzen mit schwarzem Flusse und Reinigung des Bleikönigs auf nassem Wege bei antimonhaltigen Substanzen, als: Abstrich, PbO im Gemenge mit $3\,PbO, Sb_2S_5$; $3\,PbO, As_2O_5$; PbO, SO_3; CuO, NiO, Fe_2O_3 und Ag_2O, mit 60—90 Antimonblei; Abzug, PbO mit den Verunreinigungen des Abstriches und ausserdem noch mit Pb_2S, FeS, Cu_2S, Herdmasse und Werkbleikörnern, mit 75—88 Antimonblei.

2) Schmelzen mit schwarzem Flusse und Eisen bei schwefelsäure- und arsensäurehaltigen Substanzen, als: Bleivitriol, $PbSO_4$ mit 68.3 Pb, geröstetes Bleierz und Bleistein, Bleirauch vom Rösten, Schmelzen und Abtreiben, hauptsächlich PbO, CO_2 im Gemenge mit anderen Metalloxyden, auch öfters $3\,PbO, As_2O_5$; $3\,PbO, Sb_2O_5$; PbO, SiO_2; PbO, SO_3, Erz- und Aschentheilen; Flammofenrückstände; Geschur und Gekrätz; auch Schlacken, Glätte, Ab-

strich und Herd bedürfen, wenn sie schwefelhaltig sind, eines Eisenzusatzes.

III. Proben für Legirungen.

Auflösen in Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne mit Schwefelsäure und Schmelzen des gebildeten schwefelsauren Bleioxydes mit schwarzem Flusse und Eisen.

B. Nasse Proben.

1) Gewichtsanalytische Proben. Verfahren in Kärnthen, von Mohr u. s. w.

2) Maassanalytische Proben. Verfahren von Diehl, Lux u. s. w.

3) Colorimetrische Proben. Verfahren von Bischof.

I. Theil. Trockene Proben.

I. Abschnitt.

Geschwefelte Erze und Producte.

Auswahl e. Probirverfahrens.

72. Allgemeines. Je nachdem das Probirgut ausser Schwefelblei noch andere Schwefelmetalle in grösserer oder geringerer Menge oder solche gar nicht enthält und erdige Bestandtheile in geringerer Menge oder in einem bedeutenden Ueberschusse vorhanden sind, wählt man eine der nachstehenden Probirmethoden aus.

---

1. Capitel.

Geschwefelte Substanzen ohne wesentliche Mengen fremder Schwefelmetalle.

Theorie.

73. Allgemeines. Das Schwefelblei wird seltener durch alkalische Salze (Potaschenprobe) oder Eisen allein (Nordwaleserprobe), als gemeinschaftlich durch beide zerlegt (Niederschlagsprobe). Schon bei niedriger Temperatur wird das Schwefelblei unter Bleiabscheidung durch Alkalien zerlegt, aber nur unvollständig, indem sich ein in die Schlacke gehendes Schwefelsalz (K_2PbS_2 oder K_2S, PbS) bildet ($7\,PbS + 4\,(K_2O, CO_2) = 3\,(K_2S, PbS) + K_2O, SO_3 + 4\,CO_2 + 4\,Pb$ oder $7\,PbS + 4\,K_2CO_3 = 3\,(K_2PbS_2) + K_2SO_4 + 4\,CO_2 + 4\,Pb$). Aus diesem lässt sich alsdann in höherer Temperatur der Bleigehalt durch

Eisen abscheiden ($3\,Fe + 3\,(K_2S, PbS) = 3\,Pb + 3\,(K_2S, FeS)$ oder $3\,Fe + 3\,(K_2PbS_2) = 3\,Pb + 3\,(K_2FeS_2)$, oder nach Analogie des Bleiflammofenprocesses im Grossen durch ein Röstschmelzen, indem man, wie bei der Oberharzer Potaschenprobe, Luft unter Erniedrigung der Temperatur zu der das Schwefelsalz enthaltenden Schmelze treten lässt (das Kaltthun), um das K_2S des Schwefelsalzes in K_2SO_4 zu verwandeln, das PbS desselben aber nur theilweise in $PbSO_4$, um dann bei gesteigerter Temperatur (das Heissthun) die letzteren beiden derart auf einander einwirken zu lassen, dass metallisches Blei aus denselben sich abscheidet ($PbS + PbO, SO_3 = 2\,Pb + 2\,SO_2$ oder $PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2$). Eine grössere Menge anwesender fremder Schwefelmetalle würde dabei ebenfalls entschwefelt werden und das ausgeschiedene Radical entweder das Blei verunreinigen oder zur Verschlackung und Verflüchtigung von Blei beitragen oder beides zugleich (S. 172). Bei Anwesenheit geringer Mengen fremder Schwefelungen sucht man deren schädliche Einwirkung wohl durch vorheriges Glühen bei Luftabschluss (S. 172) oder theilweise Abröstung (S. 172) zu beseitigen. Potasche wirkt aus angeführten Gründen (S. 153) kräftiger entschwefelnd als Soda, und ein Kohlegehalt befördert die Reaction und wirkt der Bleiverschlackung entgegen, vermehrt aber in zu grosser Menge die Strengflüssigkeit (S. 138). Saure erdige Bestandtheile (Quarz, Thon, überhaupt Silicate) werden durch die alkalischen Zuschläge verschlackt, basische erdige Bestandtheile bedürfen hierzu meist eines Zusatzes von Borax, wenngleich die Alkalien die Eigenschaft besitzen, sich auch mit manchen Basen chemisch oder mechanisch zu vereinigen (S. 150). Eine Kochsalzdecke soll in der früher (S. 159) angegebenen Weise wirken und ein Kohlenstückchen auf derselben den Luftzutritt abhalten (S. 138).

Je nach dem relativen Gehalte der von Schwefelmetallen freien oder daran armen Bleierze an Erden wählt man dafür die folgenden Probirmethoden aus.

Vorzüge.

74. Niederschlagsproben für reiche Bleiglanze, arm an Erden, in eisernen Gefässen. Man wendet seltener (und zwar nur für die allerreinsten Erze) eiserne Schalen, als Eisentiegel (S. 103) an und wägt dann grössere Mengen Erz ein, was auf das Ausbringen günstig einwirkt, indem die Metallverluste nahezu gleich sind, mag man mehr oder weniger Erz zur Probe verwenden. In Folge der guten Wärmeleitungsfähigkeit des Eisens lassen sich die Proben bei niedrigerer Temperatur in kurzer Zeit ausführen, man kann jedoch nicht viele Proben auf einmal machen. Nach beendigter Schmelzung wird das Blei in Eingüsse ausgegossen, was am vollständigsten bei erdenarmen, also schlackenarmen Erzen gelingt, während bei erdenreicheren, die grössere Mengen von Schlacken bilden, diese an den Wänden beim Ausgiessen mehr adhäriren und Bleitheilchen einschliessen, weshalb man erdenreichere Geschicke besser in geringerer Menge mit Potasche, Mehl und Eisen in Bleituten schmilzt und in diesen die Masse erkalten lässt, wobei sich die Bleitheilchen vollständiger zu einem Regulus vereinigen. Die Bestimmung eines Silbergehaltes durch Abtreiben der Bleikönige wird ungenau, weil das gebildete Schwefeleisen immer Silber zurückhält; nur bei sehr silberarmen Bleien, wo

die Differenz für die Wage verschwindet, kann das Verfahren geduldet werden (Tarnowitz).

Verfahren.

1) Probe in eisernen Schalen ohne Zuschläge. Von fremden Beimengungen nahezu freie Bleiglanzschliege, wie sie zuweilen in Herd- und Flammöfen zur Verhüttung kommen, werden auf einigen Bleihütten in Nordwales[1], z. B. auf Deebank Bleihütte bei Bagilt in Flintshire, in Quantitäten von 10 Unzen Troy (311 g) in einer muldenförmig ausgehöhlten, mit einer Eisenplatte bedeckten und mit einem Stiele versehenen Eisenschale (ladle, dish) von 5—6 mm Dicke in einer Schmiedeesse langsam erhitzt, bis das Erz zu decrepitiren aufhört. Dann giebt man 15—20 Min. lang Rothglühhitze und entleert die aus dem Feuer genommene, mit Schnauze versehene Eisenschale unter Zurückhaltung der gebildeten Schlacke mit einem Holzstäbchen in einen Einguss (Taf. VII, Fig. 133). Die schwefeleisenreiche Schlacke wird nochmals zur Ausscheidung mechanisch eingeschlossenen Bleies in helle Rothglühhitze gebracht und der erfolgende König mit dem Hauptkönig verwogen. Die Schalen halten 3—4 Schmelzungen aus.

Diese Proben geben zwar bei rascher Ausführbarkeit ein geringeres Ausbringen (75—82 Proc. Blei aus reinem Bleiglanze), als bei gleichzeitiger Anwendung von alkalischen Zuschlägen, eignen sich aber als Controlproben für das Ausbringen im Grossen im Flammofen, wobei eine nahe gleiche Metallverflüchtigung stattfindet.

Allgemeines.

2) Belgische Probe in eisernen Tiegeln mit Flussmitteln (Borax, Glas, Flussspath, besonders für Schwerspath) und Reductionsmitteln (schwarzem Flusse, Potasche und Mehl, rohem Flusse). Diese mit 25—50 Probircentnern à 5 g und mehr auszuführende Probe giebt aus vorstehend angegebenen Gründen (S. 176) das grösste Bleiausbringen. Reiner Bleiglanz mit 86.6 Proc. Pb giebt bei 1—2, selbst nur bei 0.5 Proc. Verlust ein Ausbringen von 84.25—85.23 Proc., weshalb diese Probe auf den meisten Bleihütten in Ausführung ist, selbst für Erze und Producte, die der Theorie nach sich nicht für dieselbe recht eignen, aber doch noch bessere Resultate geben, als andere noch unvollkommenere Methoden (z. B. Probiren von kupferfreien Bleisteinen, ärmeren Erzen und Schlacken zu Mechernich). Nach Percy steigt der Bleiverlust bei grösserer Erdenmenge durch Vermehrung der Schlacke; derselbe betrug z. B. bei Anwesenheit von 10—90 Proc. kohlensaurem Kalke 1.80—7.90 Proc., bei 10—90 Proc. Kieselsäure 1.18—35.10 Proc. Der Kohlenstoffgehalt der Beschickung wirkt nicht nur einer Bleioxydation entgegen, sondern trägt auch zur Reduction anwesenden Bleicarbonates und Bleisulfates bei und verhütet die Oxydation des gebildeten Schwefeleisens zu oxydirtem Eisen, welches die Tiegelwände stark angreift und das Anhaften von Bleikörnchen an denselben begünstigt. Ein Goldgehalt des Erzes, sowie Silber fast ganz (S. 176), geht ins Blei; Kupfer theilt sich zwischen Blei und Schlacke, Antimon geht grossentheils ins Blei, Arsen verflüchtigt sich theils, findet sich weniger im Blei, bildet aber theilweise mit Eisen eine Speise; Zink und Eisen gelangen nur in Spuren ins Blei, gehen meist in die Schlacke; von Zink verflüchtigt sich auch ein Theil.

1) B. u. h. Ztg. 1862, S. 242.

Verfahren. Der eiserne Tiegel (Taf. VI, Fig. 91, 92) wird im Windofen (S. 64) zwischen Cokes (S. 71) oder in einem Gasofen (S. 73) auf Dunkelrothgluth gebracht, mit einer Tiegelzange (S. 135) aus dem Ofen genommen, aus einer Mengkapsel (S. 24) 25—50 g (5—10 Ctr.) Erz eingetragen, ein Zusatz von 50—100 g (10—20 Ctr.) schwarzem Fluss oder Potasche mit 15—20 Proc. Mehl gegeben, darauf 2—3 g (40—60 Pfd.) Boraxglas hinzugethan, eine etwa 5 mm starke Kochsalzdecke gegeben, der beschickte und bedeckte Tiegel wieder zwischen die Cokes gestellt und die Temperatur während etwa 5 Min. zur völligen Rothgluth gesteigert, diese bis zum ruhigen Flusse ohne Aufschäumen (3—5 Min.) erhalten, etwa obenauf schwimmende Bleikörnchen u. s. w. mit einem Eisenspatel oder Holzstabe nach dem Abnehmen des Deckels untergetaucht, bei wiederaufgesetztem Deckel noch ein paar Minuten der Ofen geschlossen, der Tiegel herausgenommen, nach einiger Abkühlung in einen angewärmten, mit Graphit ausgeriebenen Einguss (S. 136) entleert, dieser nach einiger Abkühlung umgekehrt, die auf dem Bleikönige befindliche schwarze harte Schlacke von diesem mittelst Hammers getrennt, der König etwas breitgeklopft, derselbe abgebürstet (wohl mit heissem Wasser oder verdünnter Schwefelsäure), getrocknet und gewogen. Die Schlacke, welche man auch wohl mittelst eines Holzstabes beim Ausgiessen des Bleies im Tiegel zurückhält, wird nochmals mit etwas Potasche und Mehl oder schwarzem Flusse etwa 10—12 Min. geschmolzen, dann der Tiegelinhalt ausgegossen. Bei zu heissem Gusse bleibt leicht eine dünne Bleihaut am Eisen sitzen, bei zu kaltem Gusse verbreitet sich das Blei theilweise über die Schlacke ohne Entstehung eines gut geformten Königs. Die Dauer einer Probe beträgt 10—15 Min.

Beispiele. Auf den verschiedenen Hüttenwerken kommen Modificationen dieses Verfahrens vor, wie nachstehende Beispiele ergeben.

England. England. Zu Par in Cornwall mengt man 400 Grains (ca. 26 g) Erz mit 600 Grains Soda, 70 Grains Borax und etwas Flussspath in einer kupfernen Mengkapsel mit Stiel (Fig. 3, S. 24, oder Taf. VI, Fig. 126 b), thut das Gemenge in den glühend aus dem Windofen genommenen Eisentiegel (S. 103), giebt eine Kochsalzdecke, indem man vorn in die Mengkapsel die Beschickung und dahinter das Kochsalz bringt, stellt den unbedeckten Tiegel wieder zwischen die glühenden Cokes und lässt, nachdem die Einsatzöffnung des Ofens mit Deckel versehen, 8—10 Min. lang schmelzen. Der Windofen wird beim Anfeuern mit brennendem Torfe, Holzkohlen u. s. w. auf dem Roste versehen, dann mit Cokes. Sind diese durchgeglüht, so stampft man sie bis zum Fuchse fest und setzt in darin gemachte Oeffnungen die Tiegel, welche offen bleiben und nach dem Wegschieben des Ofendeckels das Verhalten ihres Inhaltes erkennen lassen. Ist die Cokessäule um einige Zoll gesunken, so wird sie wieder bis zum Fuchse ergänzt. Der Windofen muss so niedrig stehen, dass man die Tiegel mit einer Backenzange (Taf. VII, Fig. 130 d) bequem einsetzen kann.

Nachdem die Masse in Fluss gekommen, rührt man sie mit einem eisernen Haken um und entleert den Inhalt des mit der Backenzange herausgenommenen Tiegels in einen Einguss (Taf. VII, Fig. 133), welchen man dann am Griffe fasst, erst an der Unterseite, dann ganz

in Wasser taucht, umkippt und nach vollständigem Kaltwerden den König entschlackt. Ein Tiegel hält 16—20 Schmelzungen aus.

Genauere Resultate (Ausbringen von 85 Proc. aus reinem Bleiglanze) erhält man, wenn beim Ausgiessen des Bleies die Schlacke mittelst eines Holzstabes im Tiegel zurückgehalten, nochmals mit Soda oder Potasche eingeschmolzen und das dabei noch gesammelte Blei mit dem Hauptkönige verwogen wird. Auch schwenkt man wohl die ihres Inhaltes entleerten Tiegel mit flüssiger Soda aus. Namentlich bei armen Substanzen empfiehlt es sich, die Schlacke nochmals mit Potasche oder Soda einzuschmelzen und dann auszugiessen. Nach jedem Schmelzen kratzt man den Tiegel mit einem Haken aus, nachdem er wohl zuvor in Wasser theilweise abgekühlt ist, und setzt ihn dann wieder ins Feuer. — In Flintshire[1]) werden von reichem Bleiglanze 500 Grains (32.4 g) mit 500 Grains Soda und 50 Grains Weinstein, arme Erze mit 350 Grains Soda, 150 Grains Borax und 50 Grains Weinstein beschickt, indem man $^{3}/_{4}$—$^{4}/_{5}$ der Flussmittel mit dem Erze in einer langschnauzigen Mengkapsel (Fig. 3, S. 24) mengt, das Gemenge in den vorderen Theil der Schnauze schiebt, den Rest von Soda und Weinstein dahinter und dahinter den Borax thut, das Ganze vorsichtig in den aus dem Ofen genommenen rothglühenden Tiegel schüttet und wie angegeben schmilzt; Schmelzen der erfolgenden Schlacke mit 20—30 Grains Soda und 5—10 Grains Weinstein. Ausbringen 84.25 bis 85.25 Proc. Blei aus reinem Bleiglanze.

Belgien. Belgien.[2]) Man verwendet als Beschickungen z. B. 10 g Bleiglanz, 28 g Soda und 5 g Borax oder 10 g Bleiglanz, 10 g Soda und 10 g Weinstein bei einer Kochsalzdecke, wo dann das Schmelzen etwas länger dauert. Nach dem Ausgiessen schwenkt man den Tiegel mit flüssiger Soda aus und erhält bis auf 1 Proc. genaue Resultate.

Carthagena. Carthagena. Zur Vermeidung eines Rückhaltes an Bleigranalien in den Schlacken wendet man eine mit 3 conischen Vertiefungen versehene Eisenform an, giebt in jede die noch besonders mit Eisenfeile versehene Beschickung, schiebt die bedeckte Form horizontal auf den Rost, nimmt sie nach eingetretenem dünnen Flusse heraus und lässt ihren Inhalt, ohne auszugiessen, erkalten.

Bleiberg. Bleiberg in Kärnthen. 50 g Erz, 2 Esslöffel voll Fluss (3 Weinstein, 2 Salpeter, 1 Borax), Decke von gestossenem Glas oder Kochsalz, Schmelzen 12—15 Min.

Mechernich. Mechernich. 25 g Erz mit 150 g Borax und 100 g Soda und Weinstein zu gleichen Theilen beschickt; bei Schlacken mehr Borax, bei Bleisteinen mehr Soda.

Rothenbach. Rothenbacher Hütte. Für reinere Erze Probe im eisernen Tiegel, wobei aber immer antimonhaltiges Blei erfolgt. Unreine Erze werden ohne Röstung mit schwarzem Flusse ohne Eisen in der Tute im Gebläseofen geschmolzen. Bei An- und Verkaufsproben, auch für Steine, Leche, Flugstaub und Schlacken wendet man die Schwefelsäureprobe (S. 190) an.

Clausthal. Clausthaler Probirlaboratorium. Während auf den Oberharzer Hütten verschmolzene ausländische Erze nach der Schwefel-

---

1) B. u. h. Ztg. 1862, S. 242; 1871, S. 61. 2) Ebend. 1864, S. 56.

säureprobe (S. 190) untersucht werden, so wendet man für die inländischen das Schmelzen in eisernen Tiegeln oder die Probe mit Potasche, Mehl und Eisen im Thontiegel an (siehe Anhang).

Tarnowitz. Tarnowitz. Von anzukaufenden Erzen schmilzt man 50 g mit 20 g Potasche und Mehl (8 : 1), 10 g Borax, zu unterst etwas Potasche und Mehl, obenauf Potasche, in schmiedeeisernem Tiegel 15 Min. im Windofen (S. 68). Während diese Proben nicht über $1^1/_2$ Proc. von einander differiren, sind bei der Probe mit schwarzem Flusse und Eisen in der Bleitute (S. 183) 4 Proc. Differenz gestattet (siehe Anhang).

Anwendbarkeit. **75. Niederschlagsproben für mittelreiche Bleiglanze mit grösserem Erdengehalte in Thongefässen.** Derartige Erze geben wegen des grösseren Erdengehaltes mehr Schlacke, welche bei Anwendung von Eisentiegeln leicht zu Bleiverlusten durch darin oder am Tiegelrande hängenbleibende Bleikörnchen beim Ausgiessen der Schmelze Veranlassung giebt (S. 176), dagegen aber beim Schmelzen kleinerer Mengen in Thontiegeln und bei ruhigem Erkalten der Schmelze ein vollständiges Absetzen des Bleies gestattet. Da kleinere Probemengen (wegen minderer Geräumigkeit der Thongefässe, bedingt durch den Fassungsraum und die Wärmeentwickelung der Probiröfen u. s. w.) zur Anwendung kommen als beim Schmelzen in eisernen Tiegeln, so ist der Bleiverlust grösser. Die Proben variiren je nach der Qualität der angewandten Niederschlagsmittel, welche wieder Einfluss auf die Grösse des Bleiausbringens hat, und lassen sich in dieser Beziehung unterscheiden:

Theorie. 1) Probe mit Eisen und schwarzem Flusse oder Potasche und Mehl. Bei dieser Probe finden die (S. 175) angegebenen Reactionen statt. Bei der niedrigeren Anfangstemperatur wird zunächst der Bleiglanz durch das Alkali unter Abscheidung von Blei und Bildung eines Schwefelsalzes von Schwefelkalium und Schwefelblei zerlegt, aus letzterem alsdann bei steigender Temperatur durch Eisen das Blei abgeschieden. Diese Probe ist von allen unter diese Abtheilung gehörigen die genaueste (Bleiverlust 1—2 Proc.) und sicherste, welche auch abseiten des Probirers weniger Geschicklichkeit verlangt. Neuerdings ist man jedoch zur Erreichung noch genauerer Resultate bei nicht zu erdenreichen Erzen von dieser Probe mehrfach zur Schmelzprobe im eisernen Tiegel (S. 177) übergegangen (Oberharz, Přibram u. s. w.).

Aus reinem Bleiglanze erhält man bei nicht zu hoher Temperatur bis 85 Proc. Blei, das Resultat wird aber um so ungenauer, je mehr fremde Schwefel- oder Arsenmetalle vorhanden. Bei einer nicht zu grossen Menge davon erhält man noch gute Resultate, wenn man die Probe vorher etwas abröstet (blendige Erze) oder bei Luftabschluss in einer bedeckten Probirtute, ohne dass zur Verhütung einer Bleiverflüchtigung Schmelzung eintritt, glüht (kiesige Erze oder solche mit gediegen Arsen und Arsenkies), weniger bei antimon- und kupferhaltigen Erzen, welche ein antimon- und kupferhaltiges Bleikorn geben.

Markus[1]) hat vergleichende Versuche in der Weise angestellt, dass Bleiglanz ungeröstet (*a*) und geröstet (*b*) mit schwarzem Flusse und Eisen, ferner geröstet mit schwarzem Flusse allein (*c*) geschmolzen wurde. Bei ziemlich reinen Bleiglanzen erfolgte durch *a* das höchste

1) Oest. Zeitschr. 1856, S. 234.

Bleiausbringen (bis 96 Proc. vom Gesammtgehalte), bei unreineren Erzen mit mehr fremden Schwefelmetallen erfolgte bei *a* ebenfalls der höchste Gehalt, *b* und *c* gaben aber nur einige Procent weniger; bei überwiegender Menge fremder Schwefelmetalle wiesen die Methoden *b* und *c* einen unbedeutend höheren Gehalt gegen *a* nach.

Reines Schwefelblei bedarf zur Zerlegung etwa 23.5 Proc. Eisen und normirt man demgemäss, ohne auf die entschwefelnde Wirkung des alkalischen Zuschlages Rücksicht zu nehmen, den Eisenzusatz nach dem ungefähren Bleigehalte, giebt aber meist einen Ueberschuss von Eisen (bis 30 Proc.), namentlich wenn fremde Schwefel- und Arsenmetalle vorhanden sind. Die geglühten Probesubstanzen erfordern mehr Eisen als geröstete, und am meisten schwefel- und arsenhaltige, z. B. geglühte Bleispeisen wenigstens 50 Proc., indem auch Arsen sich mit Eisen verbindet. Der schwarze Fluss (S. 141) oder ein gleichwerthiges Gemenge von Potasche und Mehl (S. 139) wirkt, wie bemerkt, als Entschwefelungsmittel, wie bei der Potaschenprobe, dann auch als Flussmittel hauptsächlich für saure Gangarten, während basische einen Zusatz von Borax oder Glas bis zu 100 Proc. erfordern. Auch quarzreichen strengflüssigen Proben fügt man etwas Borax zu. Einer Bleiverschlackung als Schwefelmetall wird durch das Eisen und als Oxyd durch den Kohlenstoff des schwarzen Flusses entgegengewirkt. Die Kochsalzdecke spült die Tiegelwände nach und schliesst den Luftzutritt ab.

Die einzelnen Ingredienzen thut man ungemengt lagenweise in die Schmelzgefässe, wodurch an Zeit gespart wird.

Form des Eisenzuschlages.

Man wendet das Eisen in Gestalt von 4—5 mm dicken und bis 9 mm langen Drahtstücken oder Nägeln an, nicht als Eisenfeile, welche das Blei leicht mechanisch verunreinigt. Bei zu dünnen Drahtstiften setzt sich, namentlich bei grösserem Kupfergehalte das ausgeschiedene Blei rings um den Draht an, so dass sich letzterer nur schwierig davon trennen lässt. Als Probirgefässe dienen entweder Bleituten (Fig. 34, S. 96 oder Taf. VI, Fig. 81, 82) oder, wie auf den Oberharzer Hütten, die billigeren Bleischerben (Fig. 36, S. 98 oder Taf. VI, Fig. 93a), von denen eine grössere Zahl in den Ofen geht. Erstere können im Wind- oder Muffelofen erhitzt werden, letztere nur im Muffelofen und man legt dann zur Abhaltung des Luftzutrittes auf die Kochsalzdecke ein Stückchen Kohle.

Beschickung.

Auf den Boden der Bleitute oder des Bleischerbens thut man mittelst der Mengkapsel (Fig. 2, S. 24 oder Taf. VI, Fig. 126a) 5 g (1 Probirctr.) rohes, geglühtes oder geröstetes Erz, darauf ein 4—5 mm dickes und je nach dem Bleigehalte bis 9 mm langes Stückchen Eisendraht (20—40, bei Bleispeise 50—60, durchschnittlich 25—30 Proc. vom Erzgewichte), darauf 12.5—15 g (2.5—3 Ctr.) eines Gemenges von Potasche mit 15—20 Proc. Mehl, darüber kommt eine Lage von 2—3 g (40—60 Pfd.) Boraxglas und bei basischen Gangarten 3—3.5 g (60—70 Pfd.) Glas, dann eine etwa 5 mm starke Kochsalzdecke (etwa 5 g) und zu oberst ein etwa haselnussgrosses Stückchen Holzkohle zur Erhaltung einer reducirenden Atmosphäre. Ist das Kohlenstückchen grösser, so saugt dasselbe zu viel Kochsalz ein.

Schmelzverfahren.

Bei Anwendung eines Bleischerbens muss zum Schmelzen ein Muffelofen angewendet werden; Tuten lassen sich sowohl im Muffel- als

Windofen erhitzen, bequemer und bei besserer Ausnutzung der Wärme zweckmässiger in letzterem.

a) Schmelzen im Windofen (S. 64). Man setzt die mit einem Tutenfuss als Deckel versehenen Tuten auf den Rost, giebt einige glühende Kohlen dazwischen, füllt den Ofen bis zum Fuss voll Kohle oder Cokes, setzt den Deckel auf den Ofen und schmilzt nach dem Durchschlagen der Flamme 25—30 Minuten, worauf man die Tuten aus dem niedergegangenen Brennmateriale mit der Tiegelzange (S. 135) herausnimmt und auf ein Probenblech (S. 136) zur Abkühlung stellt.

b) Schmelzen im Muffelofen. Die Bleischerben oder Tuten setzt man in die schwach rothglühende Muffel ein, worauf bei geschlossener Muffelmündung alsbald eine von dem verkohlenden Mehle herrührende gelbe anhaltende Flamme auf dem Bleischerben oder an der Mündung der Tute sich zeigt. Sobald dieselbe verschwunden, steigert man vorsichtig die Hitze, wo dann unter Aufschäumen der Masse derselben zuckende, kommende und rasch wieder verschwindende Flämmchen von Kohlenoxydgas entsteigen (das eigentliche Flammen der Proben). Namentlich bei Anwendung der niedrigen Bleischerben muss vorsichtig gefeuert werden, damit die Masse aus denselben nicht übersteigt. Nach dem Aufhören des Flammens und Schäumens giebt man bei vor die Probirgefässe gelegten Kohlen und geschlossener Muffelmündung eine etwa $^1/_2$stündige starke Rothglühhitze, in welcher dann das Eisen das in der vorhergehenden Periode gebildete Schwefelsalz (S. 175) unter Abscheidung seines Bleigehaltes zersetzt (S. 180). Sodann werden die Probirgefässe in bestimmter Reihenfolge, von verdampfendem Kochsalze stark rauchend, herausgenommen und nach der Abkühlung, wie die aus dem Windofen erhaltenen in der Weise entschlackt, dass man durch Hammerschläge das Eisen von dem in einem Korne — nicht in mehreren Körnern bei zu geringer oder zu kurzer Hitze — daran sitzenden Blei durch Ausplatten trennt, letzteres zur Entfernung anhaftenden Schwefeleisens noch weiter ausplattet, die Platten abbürstet, zu einer Spirale aufrollt, bis auf Procente auswiegt und den Gehalt gewöhnlich nach vollen 5 Proc. angiebt (S. 9). Gut gerathene Proben sind völlig dünnflüssig, zeigen nach dem Erkalten eine concave, mitten gewöhnlich mit einer Vertiefung versehene Oberfläche und unter der Kochsalzdecke liegt über einem geschmeidigen schwefelfreien Bleikönige am Eisendraht eine dichte bis feinkörnige oder blättrige schwarze homogene Schlacke. Das Eisen darf nicht völlig verschwunden sein, aber das Blei sich auch nicht darum legen, sonst war der Draht zu dünn. Je nach der Reichhaltigkeit stimmen gut gerathene Proben auf 1—2 Proc. überein. Fremde Schwefelmetalle in grösserer Menge zeigen die S. 180 angegebenen Einflüsse. Ein Silbergehalt wird nur unvollständig im Blei angesammelt und bleibt theilweise an Schwefeleisen gebunden, ein grösserer Silber- oder Goldgehalt von 1 Proc. und mehr muss in Abzug gebracht werden. Ein Kupfergehalt von 1 Proc. wird vernachlässigt; bei mehr wendet man das Gaarmachen oder die schwedische Kupferprobe an.

Beispiele.

Auf den verschiedenen Hütten kommen kleine Abweichungen von diesem generellen Verfahren vor, wie nachstehende Beispiele zeigen.

Freiberg.

Freiberg. Erhitzen von 1 Ctr. (3.75 g) Erz, 20—40 Pfd. (0.75

bis 1.5 g) Eisendraht (6—9 mm lang und 4—5 mm stark), 2 bis 2.5 Ctr. (7.5—9.4 g) schwarzem Flusse oder Potasche mit 20 Proc. Mehl, 40 Pfd. (1.5 g) Borax, 6 Pfd. (0.22 g) Colophonium und 5 mm dicker Kochsalzdecke (6 Ctr. = 22.5 g) $^3/_4$—1 Stunde im Windofen. Enthält der König Kupfer, Antimon oder Zinn, so wird in demselben auf nassem Wege das Blei als Sulfat bestimmt (s. Bleiglanzprobe, §. 85).

Oberharzer Hütten.

Oberharzer Hütten. 5 g (1 Probirctr.) Bleiglanzschlieg hauptsächlich mit kieseligen Gangarten und wenig fremden Schwefelmetallen (Zinkblende, Kupferkies, Schwefelantimon) wird wie in Freiberg mit 3 Ctr. Potasche und Mehl, 30 Pfd. Eisendraht in dicken Stücken und 15—20 Pfd. Borax in einem hohen Bleischerben (S. 98) beschickt, auf die Kochsalzdecke ein Kohlenstückchen gelegt, die Scherben im heissen Steinkohlenmuffelofen (Taf. II) bei offener Muffelmündung bis zum Aufhören des Flammens (etwa 15 Min.) schwach erhitzt, dann die Temperatur bei vor die Scherben gelegten abgeäthmeten Holzkohlen und geschlossener Muffelmündung 45 Min. bis zum starken Rothglühen gesteigert und die herausgenommenen Proben wie in Freiberg behandelt. Man wägt bis zu 1 Pfd. aus und es ist zwischen Probe und Gegenprobe eine Differenz von 4 Pfd. gestattet. Die Muffel fasst 24 Scherben. Neuerdings werden in den Probirlaboratorien die Betriebsproben von fremden Erzen in eisernen Tiegeln (S. 179) gemacht, die Proben auf den Hütten noch mit Potasche, Mehl und Eisen im Thontiegel (s. Anhang).

Tarnowitz.

Tarnowitz. Die gewöhnlichen Haushaltsproben, meist Zwischenproducte, wurden in Quantitäten von 2—3 g wie auf dem Oberharze in Bleischerben behandelt. Es gab ein Stufferz nach dieser Probe 75, nach der Analyse 79 Proc. Blei, ein Graben- und Herdschlieg resp. 40 und 46 Proc.[1]) Ankauferze werden in eisernen Tiegeln probirt (S. 180).

Přibram.

Přibram.[2]) In die Bleitute giebt man nach einander: 5 Pfd. (0.5 g) Weinstein, 20 Pfd. (2 g) dicken Eisendraht, ein Gemenge von $^1/_2$ Ctr. (5 g) Bleiglanz mit 120 Pfd. (12 g) schwarzem Fluss (1 Salpeter und 2 Weinstein), 10—30 Pfd. (1—3 g) Borax, dann eine Kochsalzdecke. Bei strengflüssigen, erden- und zinkhaltigen Erzen kommen zwischen Borax und Kochsalz wohl etwa 7 Pfd. (0.7 g) Salpeter zur Verhütung eines Hängenbleibens von Bleikörnchen an den Tiegelwänden. Die mit einem Fusse bedeckten Tuten werden in den schwach rothglühenden Steinkohlenwindofen (Taf. IV, Fig. 47—50), dessen Rost mit bereits abgeflammten Kohlen nicht zu hoch bedeckt ist, bei geschlossenem Luftcanale und zugezogenem Essenschieber 20—25 Min. lang erhitzt, während dessen die Proben, ohne aufzusteigen, unter schwachem Aufblähen gewöhnlich schon in vollen Fluss kommen. Sinkt die Temperatur zu sehr, so schürt man etwas nussgrosse Kohlen nach, ist sie zu hoch, so wird Heiz- oder Eintrageöffnung aufgemacht. Dann giebt man unter Nachtragen von Kohlen und Oeffnen des Schiebers während 20—25 Min. eine stärkere Hitze, wobei eine lebhafte Gasentwickelung (Kochen) eintritt, nach deren Aufhören man noch etwa 5 Min. stärkere Hitze erzeugt und dann die Proben herausnimmt. Die Ausgleichdifferenzen betragen bei Erzen mit bis 50 Proc. Pb = 2 Proc., bei höherem Gehalte 3 Proc.

---

1) Oest. Ztschr. 1865, S. 103. 2) Klasek, in Rittinger's Erfahrungen, Jahrg. 1857, S. 33.

Joachimsthal.

Joachimsthal.[1]) Ein Gemenge von 1 Probirctr. (10 g) Erz mit 2 Ctr. (20 g) schwarzem Fluss (16 Salpeter und 40 Weinstein) und 60 Pfd. (6 g) Boraxglas wurde früher in einer Tute, auf deren Boden sich ein 40 Pfd. (4 g) schwerer, etwa 25 mm langer Drahtstift in senkrechter Stellung befand, unter einer 2 Ctr. (20 g) schweren Kochsalzdecke im Steinkohlenmuffelofen bei geschlossener Muffelmündung und halbgeöffnetem Luftzuge in mässiger Hitze eingeschmolzen, dann 6—7 Min. lang die Temperatur durch Oeffnen der Muffelmündung erniedrigt, nach einem weiteren gleichen Zeitraume bei geschlossener Muffel die letzte Hitze gegeben und sobald das leise Knistern aufhörte (nach 7—8 Min.), die Proben herausgenommen, nachdem sie im Ganzen etwa 20 Min. im Ofen gewesen.

Müsen.

Müsen.[2]) Ein Gemenge von 1 Ctr. (5 g) Probirgut mit 4 Ctr. (20 g) rohem Fluss (2 Weinstein und 1 Salpeter) wurde bei reichen Erzen mit 10—15 Proc. Eisenfeile und bei strengflüssiger Gangart mit 10—15 Pfd. (0.5—0.75 g) Boraxglas oder 10—15 Pfd. (0.5—0.75 g) Spatheisenstein versetzt, in einer Bleitute mit Kochsalz bedeckt und entweder in einem gewöhnlichen Zugofen oder einem Zugofen mit Unterwind (Gebläseofen) geschmolzen. Bei Anwendung des letzteren setzte man 4 Proben ein, füllte mit Holzkohlen, zündete diese von oben an und setzte das Gebläse in Gang, sobald das Prasseln und Zischen in den Tuten aufhörte. Die Schmelzung war nach 15—20 Min. vollendet, wenn das Schäumen der Masse aufgehört hatte. Der 12—15 Tuten fassende Zugofen wurde mit einem Gemenge von Cokes und Holzkohlen gespeist, dieses von oben bei fest verschlossener Zugöffnung angezündet und, wenn dieselben nach 1 Stunde durchgebrannt waren und die Verpuffung aufgehört hatte, bei geschlossener Einsatzthür und geöffnetem Zuge noch 20—25 Min. lang geschmolzen. Bei gut gerathener Probe liess sich der König leicht von der Schlacke trennen; geschah dieses nicht, oder sass der König höckerig in der Schlacke, so war das Blei entweder noch nicht völlig aus derselben ausgeschmolzen oder theilweise schon als Oxyd verschlackt (übergaar). Gute Proben gaben den Bleigehalt um 1—2 Proc. weniger, als die Analyse an.

England.

England.[3]) Man wendet dieselben Erz- und Flussmengen wie bei der Probe im eisernen Tiegel (S. 178) an, thut das Erz mit $^{3}/_{4}$—$^{4}/_{5}$ der Flussmittel in einen Thontiegel, den Rest des Flusses darauf, steckt einen hufeisenförmig gebogenen Streifen Eisenblech in die Masse, so dass der gekrümmte Theil hervorragt, erhitzt allmählich während 20—25 Min., bewegt nach eingetretenem Flusse das Eisen in der Schmelze, nimmt nach Eintritt dünnen Flusses den Tiegel aus dem Windofen, entfernt das von Bleikörnchen freie Eisen, lässt erkalten und entschlackt den König, welcher bei zu gering gewesener Hitze hart ist und ähnlich wie Bleiglanz glänzt; die Schlacke ist dann unten mit reiner glänzender Haut überzogen. Ausbringen 82—83 Proc. Pb aus reinem Bleiglanz.

New-York.

New-Yorker Bergschule. Beschicken von 10 g Erz mit 25 g schwarzem Fluss, 3 Schleifen Eisendraht und Kochsalzdecke; Herausnehmen des Drahtes nach dem Schmelzen. Ausbringen 78.4—78.6 Proc. von reinem Bleiglanz, Differenz der Proben 1—2 Proc.

1) Oest. Ztschr. 1856, S. 234, 269. 2) Preuss. Ztschr. 1862, X, 176. 3) B. u. h. Ztg. 1861, S. 62.

2) Probe mit Potasche ohne Eisen (Oberharzer oder Ilsemann'sche Potaschenprobe).

Vorfahren. 1 Probircentner (5 g) Erz wird mit dem 3fachen Potasche und bei viel basischen Erden wohl mit 10—40 Pfd. (0.5—2 g) Boraxglas (1 Probirlöffel voll) in einem grösseren Bleischerben (Fig. 36, S. 98 oder Taf. VI, Fig. 93c bei einem Probircentner von 5 g Gewicht) oder einem kleineren (Taf. VI, Fig. 93b, bei 3.75 g Gewicht des Probircentners) innig gemengt, wobei man unter Drehen des Scherbens beim Einsenken des Spatels immer den Boden berühren muss, etwa 5 mm hoch mit Kochsalz bedeckt, mittelst einer Kluft (Taf. VII, Fig. 127) in einer gewissen Reihenfolge (S. 63) in einen grossen völlig heissen Muffelofen eingetragen und darin wie folgt behandelt:

a) Erstes Heissthun. Bei geschlossener Muffelmündung bringt man während 20—25 Min. durch scharfe Feuerung die Masse in dünnen Fluss, so dass im Inneren des Scherbens an den Wänden keine ungeschmolzenen Partien mehr wahrzunehmen sind. Dabei löst das Kali der Potasche unter Entweichen von Kohlensäure saure und alkalische Erden (S. 150) auf und zerlegt den Bleiglanz unter Bildung von metallischem Blei, Kalisulfat und einem in die Schlacke gehenden Schwefelsalze von Schwefelkalium-Schwefelblei (S. 175):

$$7\,PbS + 4\,K_2CO_3 = 4\,Pb + 3\,(K_2S, PbS) + K_2SO_4 + 4\,CO_2 \text{ oder}$$
$$7\,PbS + 4\,(K_2O, CO_2) = 4\,Pb + 3\,(K_2S, PbS) + K_2O, SO_3 + 4\,CO_2.$$

b) Kaltthun (Abdampfen). Zur Ausscheidung des in dem Schwefelsalze enthaltenen Schwefelbleies öffnet man die Muffelmündung behufs Zutrittes von Luft zu den Proben, erniedrigt die Temperatur (bei Holzkohlenmuffelöfen durch Schliessen der Luftlöcher, bei Steinkohlenöfen durch unterlassenes Schüren), bis die anfangs hellglühenden und Dämpfe hauptsächlich von Kochsalz entlassenden Scherben dunkel glühen und das Dampfen fast aufgehört hat (10—15 Min.). Bei dem Zutritte der Luft wird obiges Schwefelsalz unter Bildung von Kalisulfat und einem Theile Bleisulfat zersetzt, während ein Theil Schwefelblei unverändert bleibt; es soll dann beim nun folgenden

c) zweiten Heissthun während 10—15 Min. durch Einwirkung des Bleisulfates auf den noch unzersetzten Bleiglanz metallisches Blei ausgeschieden werden:

$$PbS + PbO, SO_3 = 2\,Pb + 2\,SO_2 \text{ oder}$$
$$PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2,$$

wenn man die richtige Zeit hat kalt gehen lassen. Dauerte das Kaltgehen zu lange, so bildet sich im Verhältniss zum unzerlegten Bleiglanze zu viel Bleisulfat und bei der Reaction beider auf einander in der letzten Periode entsteht verschlackbares Bleioxyd:

$$PbS + 3\,(PbO, SO_3) = 4\,PbO + 4\,SO_2 \text{ oder}$$
$$PbS + 3\,PbSO_4 = 4\,PbO + SO_2,$$

bei zu kurzem Kaltgehen aber ebenfalls in der Schlacke verbleibendes Unterschwefelblei:

$$2\,PbS + PbO, SO_3 = Pb_2S + Pb + 2\,SO_2 \text{ oder}$$
$$2\,PbS + PbSO_4 = Pb_2S + Pb + 2\,SO_2.$$

Da man kein wahrnehmbares Merkmal für die richtige Zeit des

Kaltgehens hat, so muss man bei Erzen u. s. w. mit noch unbekanntem Verhalten Proben bei verschiedener Dauer des Kaltgehens machen, dann beobachten, bei welcher Zeit das Bleiausbringen am grössten ist und für die Folge diese Zeitdauer beibehalten.

Nach Beendigung der dritten Periode nimmt man die Proben heraus, lässt sie auf einem Probenbleche erkalten, entschlackt die Könige und wägt sie bis auf 1 Pfd. (0.05 g) aus.

Beurtheilung der Proben.

Bei gut gerathenen Proben befindet sich über einem geschmeidigen, bleigrauen, matten Könige die völlig geflossene Schlacke mit der vollständig getrennten Kochsalzdecke, je nach vorhandenen Metalloxyden verschieden gefärbt. Ein mit einer dunkelen spröden Steinschicht (Pb_2S) umgebener König deutet auf zu kurzes Kaltgehen, ein ganz blankes Korn auf zu hohe Temperatur und grössere Metallverflüchtigung in der letzten Periode.

Werth der Potaschenprobe.

Wegen Anwendbarkeit kleiner Probirgefässe infolge fehlenden Kohlenstoffgehaltes bei dieser Probe, welche stets des Kaltgehens wegen einen Muffelofen erfordert, lassen sich viele Proben auf einmal (42—48 Stück) machen, aber bei der Unsicherheit des Kaltgehens sind die Resultate schwankend und können wegen eines Rückhaltes an Schwefelblei in der Schlacke um mehrere Procente im Ausbringen hinter der Probe mit schwarzem Flusse und Eisen zurückbleiben, und zwar wächst dieser Rückhalt mit der Zunahme an fremden Schwefelmetallen.

Bei einem Gehalte der Erze an Schwefelantimon kann die Potaschenprobe bessere Resultate geben als diejenige mit Eisen und schwarzem Flusse, weil dabei dieses Schwefelmetall unter Bildung eines Schwefelsalzes (K_2S, Sb_2S_3) grösstentheils in der Schlacke bleibt, während durch Eisen Antimon ausgeschieden und ins Blei gebracht wird. Schwefelarsen verhält sich ähnlich wie Schwefelantimon.

Wegen der angeführten Mängel ist die Potaschenprobe auf den Oberharzer Hütten und zu Tarnowitz der Probe mit schwarzem Flusse und Eisen oder dem Schmelzen in eisernen Tiegeln gewichen.

3) Probe mit schwarzem Flusse ohne Eisen.

Anwendbarkeit.

Dieses Verfahren ist u. A. auf der Rothenbacher Hütte im Siegenschen üblich für die mit Fahlerz, Kupferkies u. s. w. dort vorkommenden Bleierze, welche ohne Röstung in Tuten im Gebläseofen nur mit schwarzem Flusse geschmolzen werden, indem man gefunden hat, dass ein Eisenzuschlag mehr Antimon im Blei abscheidet als ohne solches geschieht, und das Abschlagen des Eisens vom Bleikönige lästig ist. Auf belgischen Hütten[1]) beschickt man antimonhaltige Erze mit dem 4fachen Soda und schwarzem Flusse oder gereinigtem Weinsteine, um das Antimon grösstentheils in die Schlacke zu führen.

4) Proben mit Cyankalium oder entwässertem Blutlaugensalz.[2])

Anwendbarkeit.

Der Bleiglanz wird von diesen Reagentien schon bei niedrigerer Temperatur zerlegt, wobei das Cyankalium eine sehr kräftige entschwefelnde Wirkung ausübt und im Blutlaugensalze noch das fein zertheilte

---

1) B. u. h. Ztg. 1864, S. 56. 2) B. u. h. Ztg. 1856, S. 319 (Levol); 1861, S. 170 (Kupferschläger); 1864, S. 56 (Belgien). Bullet. de la soc. de l'industr. minér. Tome 10, livr. 4, p. 506 (Radisson).

Eisen zur Wirkung kommt, so dass ein hohes Ausbringen (nach Levol 84—84.5 Proc.) erfolgt, nach Kupferschläger allerdings zum Theil dadurch, dass das Blei etwas Eisen aus dem Blutlaugensalze aufnimmt. Als Schattenseiten sind anzuführen, dass Cyankalium theuerer als Potasche und Soda und giftig ist, sich auch unter Aufschäumen an die poröse Tiegelmasse anhängt, so dass der von Schlacke nicht hinreichend bedeckte König sich leicht oxydiren kann, weshalb man zweckmässiger einen Porzellantiegel mit guter Glasur anwendet. Man schmilzt in demselben bei aufgesetztem Deckel den Bleiglanz mit dem 4—5fachen käuflichen Cyankalium über einer einfachen Lampe oder in dem schwachglühenden Muffelofen, z. B. Gasmuffelofen, übergiesst die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser, giesst die Lösung möglichst rasch vom reducirten Bleie (eine oder mehrere Kugeln, theilweise auch Pulver) ab und wäscht dasselbe mit Wasser, am besten mit verdünntem, dann mit concentrirtem Alkohol ab. Sollte das Schwefelblei durch einmaliges Schmelzen nicht völlig zerlegt sein, so muss dasselbe wiederholt werden. Da sich nicht vermeiden lässt, dass sich Stückchen der Tiegelmasse dem Bleie beimengen, so kann man dadurch ein hinreichend genaues Resultat erhalten, dass man den Tiegel vor und nach dem Versuche wiegt, das Metall nebst abgelöster Tiegelmasse auf einem gewogenen Filter bei 100° wägt und von dem Gewichte die Gewichtsdifferenz des Tiegels abzieht. Je reiner der Bleiglanz, desto zuverlässiger die Resultate.

Verfahren.

Folgende Beschickungen haben sich zweckmässig erwiesen: nach Levol 100 Bleiglanz, 100 wasserfreies Blutlaugensalz, 50 Cyankalium; in Belgien 15 g Erz, 15 g Blutlaugensalz, 8 g Cyankalium; nach Radisson 10 g Erz, 15 g eines Gemenges von 100 Blutlaugensalz und 50 Cyankalium nebst etwas Soda; nach Ricketts 10 g Erz, 20—25 g Cyankalium und Kochsalzdecke oder 10 g Erz, 10 g Cyankalium und 20 g Blutlaugensalz, dann Kochsalzdecke, damit 12—15 Min. bei niedriger Temperatur schmelzen; Ausbringen 78.5—79.1 Proc.

Beispiele.

76. Niederschlagsprobe für sehr arme Bleiglanze mit einem grossen Ueberschusse an Erden. Derartige Substanzen, z. B. Fluthafter, müssen in grösseren Quantitäten zur Probe angewandt und mit den kräftigsten Solvirungsmitteln behandelt werden, wenn man auf trockenem Wege überall ein brauchbares Resultat erhalten soll. Auch giebt man wohl zur Ansammlung des Bleies einen Silberzusatz. Durch ein vorsichtiges Schlämmen (S. 19) des Probirgutes lässt sich zuweilen das Schmelzen vereinfachen. Im Allgemeinen sind aber alle diese Proben unsicher.

Unsicherheit der Proben.

Folgende Methoden sind in Anwendung gebracht:

Probirmethoden.

1) 100 g Probemehl werden mit 100—150 g Aetznatron und 150 bis 250 g calcinirter Soda (oder dem entsprechenden Kalisalze) in einem hessischen Tiegel gemengt und in das Gemenge ein hufeisenförmig gebogenes Eisenblech von etwa 25 mm Breite und 4 mm Dicke so eingesteckt, dass seine Schenkel den Boden berühren, die Krümmung aber aus der Beschickung hervorragt. Nachdem bei einer Kochsalzdecke der Inhalt des Tiegels in einem gut ziehenden Windofen während $1^1/_2$ St. in Fluss gebracht, bewegt man das Eisen so lange in der Masse umher, bis sich beim Herausnehmen keine Bleikügelchen mehr daran

wahrnehmen lassen, und wägt nach dem Erkalten und Entschlacken das ausgeschiedene Blei.

2) Weniger genau ist das Verfahren, 2 Ctr. (10 g) Probirgut mit dem 3—4fachen Potasche und einem Löffelchen voll Borax in einem hohen Bleischerben (Taf. VI, Fig. 93a) zu mengen, 30—50 Pfd. feine Silberschnitzeln oder Körnchen darüber zu vertheilen, bei einer Kochsalzdecke nach Art einer Potaschenprobe (S. 185) zu schmelzen und dabei nur die erste und letzte Hitze etwas länger als gewöhnlich dauern zu lassen. Aus dem Mehrgewichte an Silber erfährt man den Bleigehalt, wenn im Probirgute nicht auch andere Stoffe sich befinden, welche mit dem Silber eine Verbindung eingehen.

3) Enthält silberhaltiger Bleiglanz keine anderen Silbererze beigemengt, so kann man bei Fluthaftern, welche aus einem Bleiglanzschliege mit bekanntem Blei- und Silbergehalte erfolgt sind, den Bleigehalt der After ihrem Silbergehalte proportional berechnen, der sich hinreichend genau bestimmen lässt. Enthielt z. B. der Bleiglanzschlieg 60 Pfd. (3 g) Blei und 10 Pfdthle. (5 mg) Silber im Centner, der zugehörige Fluthafter aber 0.1 Pfdthl. (0.5 mg) Silber, so ergiebt sich der Bleigehalt des letzteren zu $\frac{60 \,.\, 0.1}{10} = 0.6$ Pfd. (0.03 g).

---

2. Capitel.

Geschwefelte Substanzen mit einem grösseren Gehalte an fremden Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen.

Probirmethoden.

77. Allgemeines. Erze oder Hüttenproducte (Leche, Speisen) von der angegebenen Beschaffenheit, durch alkalische Zuschläge oder durch solche gemeinschaftlich mit Eisen zerlegt, geben ein sehr unreines Blei und wegen reichlicher Schwefelsalzbildung eine bedeutende Bleiverschlackung (S. 176). Solche Substanzen müssen vor dem Schmelzen mit Reductions- und Solvirungsmitteln vollständig abgeröstet (Röstreductionsprobe) oder zur Erzielung genauerer Resultate auf combinirtem trockenen und nassen Wege durch die Schwefelsäureprobe untersucht werden.

Verfahren.

78. Röstreductionsprobe. Erze mit einem grösseren Gehalte an Zinkblende, Schwefel-, Kupfer- und Arsenkies, Schwefelantimon, Kupferbleisteine u. s. w. werden auf einem mit Kreide oder Röthel ausgestrichenen Röstscherben je nach dem Bleigehalte zu 1 oder 2 Ctr. (5 oder 10 g) erst für sich, dann unter wiederholtem Aufreiben und Einmengen von Kohle und zuletzt wohl durch Erhitzen mit kohlensaurem Ammoniak möglichst vollständig abgeröstet (S. 33), wobei die fremden Schwefelmetalle und auch ein Theil Schwefelblei in Oxyde übergehen, aber auch ein anderer Theil, namentlich des Bleies, als schwefelsaures Salz zurückbleibt. Unterwirft man nun das Röstgut in einer Bleitute

(Fig. 34, S. 96) im Windofen oder in einem hohen Bleischerben (Fig. 36, S. 98) im Muffelofen einem reducirenden und solvirenden Schmelzen mit schwarzem Flusse, Borax und Glas bei nicht zu hoher Temperatur, so werden durch letztere Zuschläge die fremden Metalloxyde verschlackt, durch ersteren das Bleioxyd zu Blei, aber auch das schwefelsaure Bleioxyd zu Schwefelblei reducirt und dieses dann von dem Kali zum Theile entschwefelt. Da sich hierbei immer etwas bleihaltiges Schwefelsalz (S. 175) bildet, so fügt man zur Zersetzung desselben zweckmässig etwas Eisendraht hinzu. Bei geringen Bleigehalten lässt sich wohl das Blei mittelst des Hammers nicht hinreichend vom Eisen trennen. Man wägt dann das Eisen mit dem anhaftenden Bleie zusammen, schneidet letzteres mit dem Messer ab, wägt das Eisen wieder und findet aus dem Verluste den Bleigehalt. Vorhandene Erden gehen ebenfalls in die Schlacke ein.

Beschickung.

Eine für viele Fälle passende Beschickung besteht aus 1 Ctr. (5 g) Erz, gemengt mit $2^1/_2$—3 Ctr. (7.5—15 g) Potasche und Mehl oder schwarzem Flusse in der Bleitute oder im hohen Bleischerben, darauf 5—10 Pfd. (0.25—0.5 g) dicker Eisendraht, 1 Probirlöffel voll (25—30 Pfd. = 1.25—1.5 g) Glas, 1 Löffel voll Borax, Kochsalzdecke mit aufgelegtem Kohlenstückchen; vorsichtiges Erhitzen, Schmelzzeit nach dem Abflammen im Muffelofen 20—30 Min., im Windofen nach dem Durchschlagen der Flamme 15—20 Min.

Mängel des Verfahrens.

Dieses Verfahren leidet an mehreren Uebelständen. Das Rösten ist langwierig, bei der nicht bekannten Zusammensetzung des Röstgutes veranlasst ein Ueberfluss von Solvirungsmitteln (Borax, Glas) die Verschlackung von Blei, ein Mangel daran begünstigt die Reduction fremder Oxyde und somit die Verunreinigung des Bleies durch deren Radicale und zwar um so mehr, je höher man die Temperatur anwendet. Man erhält somit sehr unsichere Resultate, welche nur da Werth haben können, wo der Schmelzprocess im Grossen in ähnlicher Weise, wie im Kleinen ausgeführt wird (Unterharz). Es ist indes auch an solchen Orten diese Probe neuerdings der genaueren Schwefelsäureprobe gewichen (Unterharz). Da der Bleiglanz beim Rösten zerknistert, so muss ein daran reicheres Erz zuvor feingerieben werden.

Beispiele.

Als Beispiele sind anzuführen:

Unterharz.

Communion-Unterharz. Die mit viel fremden Schwefelungen (namentlich Schwefelkies und Zinkblende) und auch Erden verunreinigten Bleierze des Rammelsberges bei Goslar kamen, nachdem sie im Grossen bereits 3mal geröstet, in diesem Zustande zur Probirung; sie enthalten nur 6—8 Proc. Blei. 2 Ctr. à 3.75 g wurden 10—15 Minuten bei schwacher Rothgluth im Röstscherben erhitzt, dann unter Verstärkung der Temperatur und öfterem Drehen des Scherbens noch weitere 10—15 Min. mit Hut (S. 31) geröstet. Hierauf rieb man auf, röstete wieder $^1/_2$ Stunde, that auf die herausgenommenen glühenden Proben Unschlitt (Abbrennen), brachte sie in starke Rothgluth, wiederholte Aufreiben und Abbrennen noch mehrmals, gab zuletzt noch eine etwa 2stündige starke Rothglühhitze bei geschlossener Muffelmündung und beendigte die 6—8 Stunden dauernde Röstung, wenn keine schweflige Säure sich mehr entwickelte. Man theilte hierauf das Röstgut auf der Wage, beschickte jeden Theil mit dem 3—4fachen schwarzen Flusse,

1 Löffelchen voll Borax und 1 Löffelchen voll Glas in einem hohen Bleischerben (Taf. VI, Fig. 93a), bedeckte mit Kochsalz und schmolz die Proben in einem Holzkohlenmuffelofen (S. 51) nach dem Abflammen 20—30 Min. bei nicht zu hoher Temperatur. Diese Probe ist neuerdings durch die Schwefelsäureprobe ersetzt.

Ungarn.

Ungarn. 100 Pfd. (10 g) geröstetes Erz werden mit 115 Pfd. (11.5 g) schwarzem Flusse gemengt und 150—200 Pfd. (15—20 g) Kochsalz als Decke darauf gethan. Bei $^1/_2$ stündigem Schmelzen in scharfem Muffelofenfeuer erfolgt ein König, welcher 10—12 Proc. weniger wiegt, als bei der Probe mit schwarzem Flusse und Eisen. Wird beim Rösten Kohlenstaub zugesetzt, so wird zwar das Ausbringen grösser, aber auch der Bleikönig unreiner.

Anwendbarkeit.

79. Combinirter trockener und nasser Weg (Schwefelsäureprobe). Nach diesem Verfahren werden zunächst die fremden Schwefelmetalle auf nassem Wege beseitigt, dann wird das zurückbleibende Bleisulfat auf trockenem Wege auf Blei probirt. Sind hierbei auch Verluste nicht zu vermeiden, so giebt die Probe doch genauere Resultate als die vorige und ist auf Hüttenwerken mehrfach an deren Stelle getreten. Dieselbe erfordert Modificationen, je nachdem Antimon (auch Arsen) im Erze in grösserer Menge vorhanden ist oder nicht, und gestattet die gleichzeitige genaue Bestimmung eines Kupfergehaltes in derselben Probe.

Verfahren.

1) Antimonfreies Probirgut. 1—2 Ctr. (5—10 g) feingeriebenes Erz werden in einem Kolben mit geraden Wänden (Fig. 40, S. 109) durch Königswasser bis zur völligen Zersetzung digerirt (bis zum weissen Rückstande ohne dunkle glänzende Partien), etwas Schwefelsäure hinzugefügt, bei schief gelegtem Kolben zur Trockne gedampft, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, filtrirt, der Rückstand auf dem Filter (Bleisulfat, unlösliche Erden) ausgewaschen (im Filtrat lässt sich dann durch die schwedische Probe oder sonstwie das neben anderen Metallen als Sulfat in Lösung gegangene Kupfer bestimmen) und das Filter getrocknet (S. 44), am raschesten dadurch, dass man dasselbe zwischen Filtrirpapier entwässert, dann unter der Muffel in einem bedeckten Röstscherben langsam bis zum Verkohlen erwärmt, den Deckel sodann abnimmt, das Filter, ohne dass jedoch Schmelzung des Bleisulfates eintritt, verglimmen lässt und nach dem Erkalten die Masse im Mörser aufreibt. Dieselbe wird hierauf mit der 3fachen Menge (15 g) schwarzem Flusse (1 Salpeter und 2 Weinstein) oder Potasche und Mehl im hohen Bleischerben (Fig. 36, S. 98) oder in der Bleitute (Fig. 34, S. 96) gemengt, dann 20—30 Pfd. Eisendraht (1—1.5 g) hinzugefügt, eine schwache Kochsalz- oder Potaschendecke bei daraufgelegtem Kohlenstückchen gegeben und in der Muffel nach dem Abflammen 15—20 Minuten lang geschmolzen.

Beispiele.

In dieser Weise wird die Probe u. a. am Unterharz [1]) (mit 1—2 Ctr. = 3.75—7.5 g), am Oberharz für ausländische Erze und zur Rothenbacher Hütte ausgeführt, und zwar auf letzterer bei An- und Verkaufsproben, für Steine u. s. w. Bei Schlacken und Flugstaub

1) Preuss. Ztschr. Bd. 25 (Bräuning).

fügt man beim Beschicken der getrockneten Masse zur Ansammlung des Bleies 20 Proc. Silber hinzu und zieht dasselbe demnächst vom Bleikönige wieder ab. Man kann auch das mit erdigen Bestandtheilen verunreinigte Bleisulfat mit der 5fachen Menge Cyankalium und etwas Soda in einem Porzellantiegel schmelzen und die Schmelze nach S. 187 weiter behandeln.

Verfahren für antimonhaltige Substanzen.

2) Antimonhaltiges Probirgut. Bei einem Antimongehalte des Probirgutes bleiben beim Sulfat antimonsaures Bleioxyd, antimonsaures Antimonoxyd u. s. w. zurück und beim Schmelzen mit Potasche, Mehl und Eisen in vorhinniger Weise geht das Antimon theilweise ins Blei über. In solchem Falle schliesst man das Probirgut mittelst starker Salpetersäure unter Zusatz von etwas Weinsteinsäure auf, neutralisirt alsdann mit Soda, fügt schwefelhaltiges Schwefelnatrium (S. 163) hinzu, digerirt zur Ausziehung des Schwefelantimons etwa $^1/_2$ Stunde, kocht auf, filtrirt, wäscht mit schwefelnatriumhaltigem Wasser aus, tröpfelt auf den Rand des Filters heisses Königswasser, wobei sich der Rückstand vom Filter ablöst, spritzt denselben durch das durchgestossene Filter in ein Digerirglas, löst in dem Königswasser auf, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne und verfährt mit der eingetrockneten Masse weiter wie oben. Man kann auch das Filter trocknen, den Inhalt herausnehmen, das Filter auf dem Röstscherben in der Muffel verbrennen und Filterasche nebst Schwefelmetallen mit Königswasser behandeln. Ein Arsengehalt wird bei diesem Verfahren mit dem Antimon entfernt.

II. Abschnitt.

Oxydirte Erze und Producte.

Theorie.

80. Allgemeines. Die hierher gehörenden Substanzen bedürfen entweder nur eines reducirenden oder eines gleichzeitigen solvirenden Schmelzens unter einer Kochsalzdecke oder bei einem Gehalte an Schwefel, Arsen, Schwefelsäure oder Arsensäure eines Zusatzes von Eisen. Als Reductionsmittel verwendet man schwarzen Fluss oder Potasche und reichlicher Mehl (S. 139), denen man noch 5—10 Proc. Kohlenstaub oder entsprechend Mehl (30—35 Proc.) zusetzt, oder Weinstein und Soda. Neben dem kohlensauren Alkali für saure, dienen für basische Substanzen Glas und Borax als Auflösungsmittel, letzterer allein bei kieselsäurereichen strengflüssigen Substanzen als Flussmittel. Je nach der Reichhaltigkeit und Strengflüssigkeit der Probesubstanz bedarf es zum Schmelzen kürzerer oder längerer Zeit, sowie niederer oder höherer Temperatur. Das Schmelzen kann in Thon- und eisernen Tiegeln geschehen, in letzteren gewöhnlich bei einem Schwefel- oder Arsengehalte; nach der Art der Schmelzgefässe richtet sich die Auswahl des Schmelzofens.

In der Bleiverbindung enthaltene leichtreducirbare fremde Metall-

oxyde (Antimon-, Kupfer-, Wismuth-, Zinnoxyd u. s. w.) geben ein unreines Blei, welches häufig nur auf nassem Wege gereinigt werden kann. Ein Antimon- und Kupfergehalt lassen sich auf die S. 190 angegebene Weise beseitigen.

Schmelzmethoden.

81. Schmelzmethoden. Nach den im vorigen § ausgesprochenen Grundsätzen können für oxydirte Substanzen nachstehende Schmelzmethoden in Anwendung kommen:

Reducir. Schmelzen.

1) Reducirendes Schmelzen für Bleioxyde und Bleisalze ohne Erden.

Oxyde.

a) Bleioxyde (Bleiglätte, Mennige, Abstrich). 1 Probircentner (5 g) wird mit dem Dreifachen schwarzen Fluss oder Potasche und 30—35 Proc. und mehr Mehl bei Kochsalzdecke und Kohlenstückchen darauf in einer Tute oder einem hohen Bleischerben nach dem Abflammen im Muffelofen während 20—30 Min., im Windofen nach dem Durchschlagen der Flamme während 13—15 Min. in völligen Fluss gebracht. Abstrich ist strengflüssiger als Glätte und giebt ein antimonhaltiges sprödes Bleikorn, welches beim nochmaligen Umschmelzen mit Potasche reiner wird, indem sich Antimon theilweise verschlackt. Bei einem Schwefelgehalte der Glätte und des Abstrichs fügt man zur Beschickung 5—10 Proc. (0.25—0.5 g) Eisendraht.

Bleisalze.

b) Bleisalze (Weiss-, Gelb-, Roth-, Grün- und Scheelbleierz) werden wie die vorhergehenden Substanzen behandelt, wobei die ans Bleioxyd gebundene Säure entweder entweicht (Weissbleierz) oder sich bei nicht zu hoher Schmelztemperatur mit dem Alkali verbindet (Gelb-, Grün-, Scheelbleierz) oder zu Oxyd reducirt wird, welches sich ebenfalls mit dem Alkali vereinigt (Rothbleierz). Die Anwesenheit strengflüssiger Erden kann einen Zusatz von 20—30 Proc. Boraxglas, sowie längere Schmelzzeit erfordern, bis Alles in dünnen Fluss gerathen ist. Bei einem Arsengehalte des Grünbleierzes fügt man 5—10 Proc. Eisen zu.

Percy empfiehlt für oxydische Bleierze nachstehende Beschickungen: 500 Grains Erz, 350 Grains Soda, 150 Grains oder weniger Borax und 50 Grains Weinstein, Schmelzen im eisernen Tiegel (S. 103); für Weissbleierz: 500 Grains Erz, 500 Grains Soda, 100 Grains Weinstein und 30 Grains Borax, Schmelzen im Windofen im Thontiegel während etwa 20 Min. und Ausgiessen (S. 178); für Grünbleierz: 300 Grains Erz, 400 Grains Soda, 20 Grains Kohlenpulver und 30 Grains Borax oder 350 Grains Soda, 100 Grains Weinstein und 30 Grains Borax mit etwas Eisen; Schmelzdauer vom Einbringen der Charge bis zum Ausgiessen 25—30 Min.

Reducir. u. solvirendes Schmelzen.

2) Reducirendes und solvirendes Schmelzen für Bleioxyde und Bleisalze mit Erden.

a) Oxyde (Bleiischer Herd) werden wie Glätte verschmolzen, nur giebt man zur Verschlackung des Kalkgehaltes einen Zuschlag von 25—50 Proc. Borax oder Glas und 5—10 Min. längere Schmelzzeit.

b) Bleisalze (Bleischlacken mit 1/4 bis mehreren Procenten Blei). Von sauren strengflüssigen Erzschlacken werden 2 Ctr. (10 g) mit 3 Ctr. (15 g) Potasche-Mehl (mit 30—35 Proc. Mehl),

20—40 Pfd. (1—2 g) Borax und bei einem Schwefelgehalte (wenn sie nicht vorher abgeröstet sind) mit 5—10 Pfd. (0.25—0.5 g) Eisen beschickt und unter einer Kochsalzdecke nach dem Abflammen in einer Bleitute oder einem hohen Bleischerben unter der Muffel 1—1 1/2 Stunden, im Windofen nach durchgeschlagener Flamme 3/4—1 Stunde, je nach ihrer Strengflüssigkeit, in heller Rothglühhitze geschmolzen, damit sich die reducirten Bleitheilchen aus der hinreichend dünnflüssigen Schlacke zu einem Korne vereinigen können. Bei sehr armen, 1/4—1/2 Proc. Blei enthaltenden Schlacken vertheilt man wohl als Ansammlungsmittel für das Blei über die Beschickung 3—10 Proc. feine Silberschnitzeln gleichmässig. — Basische leichtflüssigere Erzschlacken, sowie Bleisteinschlacken erhalten neben Potasche, Mehl und, wenn nöthig, 5—10 Proc. Eisen einen Zuschlag von 50 bis 100 Proc. Boraxglas oder Glas oder beides zusammen und man schmilzt im Windofen nach dem Durchschlagen der Flamme 1/2—3/4, im Muffelofen nach dem Abflammen 3/4—1 Stunde. Die längere Schmelzzeit ist erforderlich, um die Masse in recht dünnen Fluss zu bringen, damit sich die reducirten Bleitheilchen vollständig daraus absetzen. Zu Mechernich geschieht das Schlackenschmelzen in eisernen Tiegeln (S. 177). — Abstrich- und Glättefrischschlacken mit bis 20 Proc. Blei und mehr schmilzt man mit dem 3fachen Potasche und Mehl (25 bis 30 Proc. von ersteren) und 20—25 Proc. Boraxglas unter einer Kochsalzdecke im Windofen 1/2—3/4, im Muffelofen 3/4—1 Stunde oder weniger bis zum Eintritte völligen Flusses.

3) Reducirendes oder solvirend-reducirendes Schmelzen mit Eisen bei schwefel- oder arsenhaltigen Substanzen. *Reducir. präcipit. Schmelzen.* Abzug, Bleirauch, Bleivitriol, Geschur und Gekrätz, Flammofenrückstände u. s. w. schmilzt man wie Abstrich, nur mit Zusatz von 10—30 Proc. Eisen je nach dem Bleigehalte und mit 20—30 Proc. Borax bei anwesenden Erden.

Manche Glätte, Abstrich, Herd und Bleischlacken mit einem Schwefelgehalte behandelt man wie die gleichnamigen Producte, aber bei Zusatz von 5—10 Proc. Eisen.

III. Abschnitt.

Bleilegirungen.

82. Allgemeines. *Probirmethoden.* Auf trockenem Wege lässt sich in Legirungen das Blei nur selten und dann um so ungenauer bestimmen, je ärmer die Legirung, z. B. aus der Differenz durch Gaarmachen eines bleiischen Kupfers.

Man muss deshalb meist den nassen Weg[1]) anwenden, wenn

---

1) Untersuchung der Bleisorten: Fresen. Ztschr. 8, 148 (Fresenius). Preuss. Ztschr. 18, 196 (Hampe). Bleilegirungen in Post, chem. techn. Analyse 1881, 1. Abth., S. 307. Muspratt's Chemie, 3. Aufl., Bd. I, S. 1339. Dietrich, Analysirung von Hartblei in Oest. Ztschr. 1880, S. 489 und Dingl. 239, 383.

nicht (z. B. für Werkblei, Hartblei, Kienstöcke, Darrlinge u. s. w.) der combinirte nasse und trockene Weg, die Schwefelsäureprobe, brauchbare Resultate giebt.

Modificationen.

83. Schwefelsäureprobe. Dieselbe erleidet einige Modificationen, je nachdem die Bleilegirung Antimon oder Zinn enthält oder nicht.

Antimon- u. zinnfreie Legir.

1) Von antimon- oder zinnfreien Legirungen wird 1 Ctr. (5 g) durch Salpetersäure zersetzt, die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft und die trockene Masse wie S. 190 angegeben weiter behandelt. Entsteht beim Lösen in Salpetersäure ein weisses krystallinisches Salz, so kann dieses in Salpetersäure unlösliches, bei Zusatz von Wasser aber lösliches salpetersaures Bleioxyd sein. Nach diesem und dem folgenden Verfahren kann man u. a. bei den Schmelzproben erfolgende unreine Bleikönige auf ihren wirklichen Bleigehalt untersuchen.

Antimonhaltige Legirungen.

2) Antimonhaltige Bleilegirungen hinterlassen beim Lösen in Salpetersäure einen auch bei Wasserzusatz unlöslichen weissen Rückstand, welcher je nach dem Concentrationsgrade und der Menge der Säure Antimonoxyd, Antimonsäure, antimonsaures Antimonoxyd und Bleiantimoniat enthalten kann und beim Abdampfen mit Schwefelsäure entweder gar nicht oder nur unvollständig gelöst wird. Derselbe bleibt beim Bleisulfat zurück und macht das daraus ausgeschmolzene Blei antimonhaltig.

In solchem Falle behandelt man das Probirgut wie ein antimonhaltiges Erz (S. 191). Zu Rothenbacher Hütte erwärmt man Hartblei mit Salpetersäure, filtrirt das etwa 79.22 Sb enthaltende Antimonantimoniat ab, dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ein, schmilzt das erfolgende Bleisulfat im eisernen Tiegel mit schwarzem Flusse und findet den Antimongehalt aus dem Verluste an Blei annähernd.

Zinnhaltige Legir.

3) Zinnhaltige Legirungen oxydirt man durch mässig starke Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt das entstandene unlösliche, allerdings nicht ganz bleifreie Zinnoxyd ab, wäscht aus, dampft das Filtrat mit Schwefelsäure zur Trockne und behandelt die trockene Masse wie bei einer Erzprobe (S. 190) weiter. Der Rückstand auf dem Filter kann noch auf Zinn probirt werden. — Auch kann man die im Pariser Municipal-Laboratorium übliche maassanalytische Chromatprobe von Roux [1]) anwenden. Man behandelt 2.5 g Legirung im Messkolben mit 250 ccm Marke mit etwa 15 ccm Salpetersäure, treibt die salpetrige Säure durch Kochen aus, füllt nach Zusatz von 40 ccm einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natron bis zu 250 ccm auf, entnimmt nach dem Absetzen des Niederschlages 100 ccm klare Lösung, fügt zu derselben 10 ccm einer titrirten Lösung von zweifach chromsaurem Kali mit 7.13 g Reagens im l, lässt das Bleichromat sich absetzen, fügt wieder 10 ccm Chromatlösung hinzu und wiederholt dieses so oft, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit einen Ueberschuss von Bichromat anzeigt. Man filtrirt dann, wäscht den Nieder-

1) Bull. Soc. Chim. 35, 596.

schlag aus und titrirt den Ueberschuss des Chromates durch eine Flüssigkeit zurück, welche 75 g schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak im 1 enthält (S. 169).

II. Theil. Nasse Proben.

84. Allgemeines. Es fehlt zwar nicht an Vorschlägen für solche nasse Proben, aber diese sind — abgesehen von eigentlichen Analysen — auf Hüttenwerken wegen nicht hinreichender Einfachheit nur wenig in Anwendung. Es bedarf meist erst umständlicher Operationen, um die Bleiverbindung von ihren Begleitern zu isoliren und in eine bestimmbare Form überzuführen. Es sollen deshalb im Nachfolgenden nur einige der noch am leichtesten und mit einiger Sicherheit auszuführenden oder auf Hüttenwerken wirklich ausgeübten Proben, welche in gewichtsanalytische, maassanalytische und colorimetrische Proben zerfallen, mitgetheilt werden, während hinsichtlich der eigentlichen Analyse von Bleiverbindungen auf die analytisch-chemischen Schriften [1]) verwiesen werden muss.

Schwierigkeiten dabei.

Methoden.

85. Gewichtsanalytische Proben. Dieselben gestatten die Bestimmung des Bleies in nachstehender Weise:

Bleibestimmungsmethoden.

1) Als Sulfat. Die hierher gehörigen Methoden geben genaue Resultate und haben den Vorzug vor vielen anderen, dass man das Blei neben anderen Metallen ohne weitere Trennung davon vornehmen kann, weil nur das Bleioxyd durch Schwefelsäure gefällt wird. 100 Bleisulfat entsprechen 68.3 Blei.

Als Sulfat.

a) Rammelsberg's Probe.[2]) Man kocht 0.5—1 g sehr fein geriebenen Bleiglanz, Bleistein u. s. w., mit Salzsäure, wobei sich die Substanz unter Schwefelwasserstoffentwickelung vollständig zersetzt, filtrirt, wäscht mit kochendem Wasser aus, lässt das siedend heisse Filtrat in überschüssige verdünnte Schwefelsäure fliessen, dampft, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, ein, verdünnt nach dem Erkalten mit alkoholhaltigem Wasser, filtrirt auf ein bei 120° getrocknetes gewogenes Filter, wäscht sehr sorgfältig mit verdünntem Alkohol aus, bis im Filtrat keine Trübung mit Chlorbarium mehr entsteht, trocknet bei 120° und wägt das Bleisulfat. Man kann auch den Niederschlag vom Filter nehmen und im Porzellantiegel glühen, indem man das Filter auf dem umgelegten Deckel einäschert, dabei etwas reducirtes Blei mit einigen Tropfen Salpetersäure löst, mit etwas verdünnter Schwefelsäure verdampft und den Rückstand mit in den Tiegel bringt. — Bei Anwesenheit von grösseren Mengen Antimon wird das Erz im Kolben durch Salpetersäure zersetzt, Ammoniak im Ueberschusse hinzugefügt, dann Schwefelammonium, worauf man den mit einem Korke geschlossenen

Beispiele.

---

1) Post, techn. chem. Analyse 1881, 1. Abth., S. 291 u. s. w. (S. 5). 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 544.

Kolben bei mässiger Wärme 24 Stunden im Sandbade stehen lässt, die Flüssigkeit bei abgenommenem Korke kurze Zeit kocht, filtrirt, das Filter trocknet, seinen Inhalt herausnimmt, das Filter in einem Porzellantiegel verkohlt, den Rückstand hinzufügt, Alles in Salzsäure löst und wie oben angegeben weiter verfährt. Die Löslichkeit von Chlorblei im Wasser vermindert sich nach Ditte[1]) anfangs bei wachsendem Zusatze von Salzsäure, steigert sich aber wieder, wenn man mit dem Säurezusatze über einen bestimmten Punkt hinausgeht.

b) Bleiberger Probe.[2]) Man zersetzt 2 g feingepulverten Bleiglanz u. s. w. mit Salpetersäure, dampft nach Aufhören der Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe mit ein paar Tropfen Schwefelsäure bis nahe zur Trockne (bei Anwesenheit von viel Kalkerde verdünnt man mit $^{1}/_{8}$ l Wasser vor Zusatz der Schwefelsäure bei nicht zu weit getriebenem Abdampfen mit Salpetersäure, um den Kalk möglichst in Lösung zu erhalten), verdünnt nach dem Abkühlen, filtrirt, wäscht bis zum Aufhören der sauren Reaction des Waschwassers aus, spült den Filterinhalt in ein Becherglas, digerirt mit einer concentrirten Lösung von neutralem kohlensauren Natron zur Umwandlung des Bleisulfates in Bleicarbonat, filtrirt, wäscht aus, bis das Waschwasser durch Chlorbarium nicht mehr getrübt wird, erwärmt den Rückstand mit verdünnter Salpeter- oder Essigsäure zur Ausziehung des Bleies, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction aus, fällt das Blei aus dem Filtrate mit möglichst wenig Schwefelsäure, damit nicht Kalk mit niedergeschlagen wird, filtrirt das Bleisulfat ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet das Filter, löst den Inhalt desselben ab, erhitzt bis zur Rothgluth im Porzellantiegel und wägt, wo dann Probe und Gegenprobe höchstens 0.1 Proc. Differenz zeigen. — Man kann auch das Erz durch Königswasser zersetzen, zur Trockne dampfen, das Chlorblei durch kochendes Wasser ausziehen, filtriren, das Filtrat mit Ammoniak neutralisiren bis zum eben eintretenden Niederschlage, das Blei durch verdünnte Schwefelsäure fällen, während 6 Stunden stehen lassen, das Sulfat abfiltriren u. s. w. — Löwe[3]) löst das Bleisulfat aus dessen Gemenge mit Erden durch unterschwefligsaures Natron, fällt aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff Schwefelblei und führt dieses in Sulfat über. — Brunnlecher[4]) bestimmt einen Bleigehalt in Zinkerzen durch Auflösen von 2 g in Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne, Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, Eindampfen bis zum Entweichen weisser Dämpfe, Erkaltenlassen, Verdünnen mit 20 ccm Wasser, Filtriren, Auswaschen bis das Waschwasser mit Schwefelammonium keine Reaction mehr giebt, Abspülen des Niederschlages (Blei- und Kalksulfat, Gangarten) in ein Becherglas, Digeriren mit einem Gemenge von weinsaurem Ammoniak und überschüssigem Ammoniak, Abfiltriren der Bleilösung, Fällen des Bleies mit Schwefelsäure, Trocknen und Wägen des Bleisulfates oder Abnehmen desselben vom Filter, Verbrennen desselben und Glühen des Sulfates.

Modificationen.

Als Metall.

2) Als Metall.[5]) Man erwärmt 2—3 g feingeriebenen Bleiglanz

1) Chemiker-Ztg. 1881, S. 262. 2) B. u. h. Ztg. 1871, S. 62. 3) Dingl. 209, 139. 4) Oest. Ztschr. 1879, Nr. 37. 5) Fresen. Ztschr. 9, 514. B. u. h. Ztg. 1870, S. 208; 1873, S. 91 (Storer). Dingl. 207, 46. B. u. h. Ztg. 1873, S. 207 (Mascazzini). Fresen. Ztschr. 12, 142 (Mohr); 11, 460 (Wittstein).

mit 100—150 ccm gewöhnlicher reiner, mit 4 Vol. Wasser verdünnter Salzsäure im Wasserbade und hängt an einem Platindrahte ein Stückchen Zink in die Flüssigkeit, wo sich dann unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff während etwa 20 Min. das Blei schwammförmig an dem Zinke abscheidet. Man bringt letzteres nebst dem Blei rasch in Wasser, decantirt mit heissem Wasser, reibt das Blei vom Zinke ab, wäscht nochmals durch Decantiren mit Wasser und Alkohol aus und trocknet gelinde in einem tarirten Tiegel, am besten unter Einleiten von Wasserstoff oder Leuchtgas (Fig. 6, S. 41) und wägt alsdann. Sollten dem schwammigen Bleie unlösliche Gangarten adhäriren, so kann man dasselbe mit dem $1^1/_2$—2fachen Natronkali (S. 30), 5 Thln. Boraxglas und 5 Thln. Stärke schmelzen, wobei allerdings ein Bleiverlust stattfindet, oder, was zu genaueren Resultaten führt, den Bleischwamm in verdünnter Salpetersäure lösen, filtriren und aus dem stark verdünnten Filtrate das Blei als Sulfat abscheiden.

Als Superoxyd.

3) Elektrolytisch als Superoxyd.[1]) Bei der elektrolytischen Behandlung bleihaltiger salpetersaurer Kupferlösungen (§ 101) scheidet sich das Blei vollständig an der positiven Platinelektrode (Platinspirale) als braunes Superoxyd ab. Bei sehr geringen Mengen wägt man die Spirale nach dem Trocknen und findet nach Abzug des Platingewichtes den Bleisuperoxydgehalt (S. 119). Bei mehr davon erhitzt man die Spirale in der rein oxydirenden Gasflamme, wobei das Superoxyd in Oxyd übergeht und als solches bestimmt und auf Blei berechnet wird (Mansfeld). — May reibt das Superoxyd mit einem Glasstabe, der mit einem Stückchen Kautschukschlauch versehen ist, vorsichtig vom Platin ab in ein kleines, Wasser enthaltendes Becherglas, filtrirt, wäscht aus, trocknet das Filter und glüht das Superoxyd getrennt vom Filter in einem Porzellantiegel, wobei Bleioxyd erfolgt. — Nach Luckow [2]), Parodi u. A. fällt das Blei aus neutraler Lösung zum Theil als Metall am negativen Pole, zum Theil als Superoxyd am positiven Pole, als ersteres vollständig nur dann, wenn ein anwesender leicht oxydirbarer Körper die Bildung von Hyperoxyd verhindert. Aus alkalischen Lösungen fällt das Blei nur als Metall in Schwammform, dagegen nur vollständig als Superoxyd bei Anwesenheit von mehr als 10 Proc. freier Salpetersäure. Ist neben Blei Kupfer (auch wenn nur wenig) vorhanden, so scheidet sich schon bei Anwesenheit geringer Mengen freier Salpetersäure alles Blei als Superoxyd am positiven Pole ab. Andere Metalle, wie Silber und Quecksilber, verhalten sich ähnlich, nehmen aber etwas Blei in ihre metallischen Niederschläge auf.

Verfahren.

4) Indirecte Probe. Nach Analogie der Websky'schen quantitativen Löthrohrproben [3]) löst man 0.5—1 g Bleiglanz in Salpetersäure, filtrirt, fügt zum Filtrate Ammoniak im Ueberschusse und Schwefelammonium, filtrirt das Schwefelblei ab, wäscht aus, bringt Niederschlag sammt Filter in einen Platintiegel, verwandelt das Filter unter Zusatz von etwas Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mittelst Glasstabes in

---

1) Preuss. Ztschr. 20, 48 u. Fresen. Ztschr. 11, 12 (Mansfeld). B. u. h. Ztg. 1878, S. 382 (Riche). Fresen. Ztschr. 1875, S. 347. B. u. h. Ztg. 1875, S. 435 (May). Dingl. 226, 112 (Parodi u. Mascazzini); 239, 308. 2) Fresen. Ztschr. 19, 3, 15. 3) Bgwfd. 1, Lief. 1. Kerl, Löthrohrprobirkunst, 2. Aufl.

einen Brei, giesst dann mehr Silberlösung hinzu, erwärmt, verdünnt, lässt absetzen, filtrirt das Schwefelsilber ab, nachdem man das noch vorhandene Papier möglichst fein zertheilt hat, wäscht aus, entwässert das Filter zwischen Fliesspapier, erhitzt dasselbe auf einem bedeckten Ansiedescherben, fügt das 6—8 fache Kornblei und etwas Borax hinzu, siedet an, treibt den erfolgenden Bleikönig ab und wägt das Silberkorn, wo dann 1 Atom Silber 1 Atom Blei entspricht. Die Probe wird falsch, wenn andere Metalle (Cu, Hg, Zn, Cd, As, Sb) vorkommen, deren frisch gefällte Sulfide ebenfalls vom Silbernitrate zersetzt werden, oder wenn freier Schwefel im Schwefelsilber vorhanden. Balling[1]) hat auf dieses Verhalten ein später anzuführendes volumetrisches Verfahren für reinen Bleiglanz basirt, welcher unter Beifügung von einer Lösung von essigsaurem Natron sich direct mit Silbernitrat umsetzt.

Worth der Proben.

86. Maassanalytische Methoden. Die vorgeschlagenen Methoden[2]) entbehren fast durchweg der Einfachheit, wie sie verlangt werden muss und zur Bestimmung anderer Metalle vorhanden ist, indem das Blei meist erst von gewissen Beimengungen zu befreien und in eine bestimmte Verbindung zu verwandeln ist, die sich zuweilen gewichtsanalytisch eben so rasch bestimmen lässt (alkalimetrische Probe, bei welcher Sulfat erst in Carbonat überzuführen ist). Aber auch dann geben einzelne Proben noch ungenaue Resultate (Bestimmung in alkalischer Lösung als Superoxyd mittelst Chamäleons nach Margueritte) oder es müssen langwierige Tupfproben zur Erkennung des Reactionsendes in Anwendung gebracht werden (Fällung des Bleies durch chromsaures Kali oder schwefelsaures Kali oder nach Flores Domonte mittelst Schwefelnatriums); oder man bestimmt nicht das Blei direct (Behandlung des Bleioxalates nach Hempel oder des Chromates nach Schwarz mit Chamäleon, wobei die Oxal- und Chromsäure verändert werden).

Balling's Probe.

1) Balling[3]) hat neuerdings eine den Websky'schen Löthrohrproben (S. 197), sowie den Proben von Mann[4]) und Schober[5]) theilweise zu Grunde liegende Reaction zur Ermittelung des Bleigehaltes in reinem Bleiglanz vorgeschlagen, darin bestehend, dass man 0.25 g desselben in sehr fein geriebenem Zustande mit einer genau gemessenen Menge (25 ccm) Normal-Silbernitratlösung erhitzt, nach eingetretenem Sieden 15 ccm essigsaures Natron (200 g zu 1 l Wasser gelöst) zusetzt und eine Stunde lang kocht, wobei sich Schwefelsilber bildet. Dasselbe wird entweder abfiltrirt, ausgewaschen und im Filtrate der Ueberschuss des zugesetzten Silbers nach Volhard's Methode mit Rhodanammonium bestimmt, wo dann 216 Ag (als Ag_2S vorhanden) 207 Pb entsprechen, oder das Schwefelsilber wird direct in Salpetersäure gelöst und das Silber titrirt. Balling fand bei drei verschiedenen Sorten Bleiglanz, welcher nach seinem Verfahren (a), auf gewichtsanalytischem Wege (b) und nach der Probe mit schwarzem Flusse und Eisen (c) untersucht worden, nachstehende Resultate:

---

1) Oest. Ztschr. 1881, Nr. 2. 2) Mohr, Lehrb. d. Titrirmethode 1874, S. 460. Fleischer, Titrirmethode 1876, S. 42, 87, 293. Mitchell, pract. Assaying 1868, S. 397. Oest. Ztschr. 1881, Nr. 2. 3) Oest. Ztschr. 1881, Nr. 2. 4) B. u. h. Ztg. 1879, S. 174; 1880, S. 124. 5) Ebend. Oest. Ztschr. 1880, Nr. 4.

	a.	b.	c.
1)	79.80	78.048	76.3 mit 0.574 Ag
2)	79.04	78.748	77.4 „ 0.015 „
3)	82.27	82.667	79.9 „ 0.015 „

Die Probe ist aber keiner allgemeinen Anwendung fähig, da die im Bleiglanze häufig vorkommenden Schwefelungen von Cu, As, Sb und Zn, auch von Hg und Cd, sich ebenfalls mit salpetersaurem Silberoxyd umsetzen.

Diehl's Chromatprobe.

2) Auf Emser Hütte ist die modificirte Schwarz'sche Probe[1]) von Diehl[2]) in Anwendung gebracht, welche, wenngleich nicht einfach und Uebung im Manipuliren erfordernd, ihrem Zwecke in genügender Weise entspricht, namentlich den Bleigehalt genauer als auf trockenem Wege ergiebt. Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Bleies aus essigsaurer Lösung durch doppeltchromsaures Kali (Kaliumbichromat) und Bestimmung des Chromsäureüberschusses durch unterschwefligsaures Natron in saurer Lösung. Man stellt eine $^1/_{20}$ Normal-Kalibichromatlösung her, welche im l 7.38 g Reagens enthält und wovon 1 ccm 0.01035 g Blei entspricht, ferner eine Natriumhyposulfitlösung mit etwa 4—5 g Reagens im l. Zur Bestimmung des Titers verdünnt man 20—30 ccm der ersteren Lösung im Kolben mit 300 ccm Wasser, setzt 20—25 ccm (überschüssige) Schwefelsäure (1 Thl. Säure und 2 Thle. Wasser) zu, kocht, lässt tropfenweise eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zufliessen, bis die Flüssigkeit in dem in eine Porzellanschale gestellten Kolben farblos geworden, nachdem man gegen Ende nach Zusatz einiger Tropfen Natronsalz immer noch einmal hat aufwallen lassen, wobei folgende Reaction eintritt:

$$4\,(K_2O, 2\,CrO_3) + 3\,Na_2O, S_2O_2) + 13\,(SO_3, H_2O) = 4\,(K_2O, SO_3) + 4\,(Cr_2O_3, 3SO_3) + 3\,(Na_2O, SO_3) + 13\,H_2O.$$

Die Bleilösung wird auf die Weise hergestellt, dass man das Erz u. s. w. mit Königswasser und verdünnter Schwefelsäure aufschliesst, bis zum Beginne der Verflüchtigung der letzteren eindampft, mit Wasser verdünnt, zum Löslichmachen des Eisenoxydsulfates aufkocht, erkalten lässt, filtrirt, so dass möglichst wenig Festes aufs Filter kommt, das Filter mit schwefelsäurehaltigem Wasser auswäscht, 15 ccm einer Lösung von neutralem essigsaurem Ammoniak zum Bleisulfatrückstande im Kolben giesst, mit 50 ccm Wasser verdünnt, kocht, durch dasselbe Filter, in welches man einen Tropfen Ammoniak gebracht hat, in einen Kolben filtrirt, die Operation mit 15 ccm essigsaurem Ammoniak wiederholt, mit kochendem Wasser, dem etwas Acetat zugesetzt worden, auswäscht, das ausgewaschene Filter vom Rande aus mit etwas kochender verdünnter Salzsäure (1 : 10) behandelt, mit heissem Wasser nachwäscht, das Filtrat mit 5—10 Tropfen Essigsäure ansäuert und die erhaltene Bleilösung in der Kälte mit Kalibichromat titrirt, damit sich kein Bleichromat auflöst, und zum Absatze des Niederschlages schüttelt, wo dann der Endpunkt sich auf 0.2—0.4 ccm treffen lässt. Zweckmässig giebt man einen Ueberschuss von mindestens 2 ccm der Chromatlösung zur Verhütung der Löslichkeit des Bleichromates, worauf man kräftig

1) Dingl. 169, 284. 2) Fresen. Ztschr. 19, 306.

schüttelt, $^1/_2$ Stunde stehen lässt, durch zwei in einander gelegte Faltenfilter filtrirt, den Niederschlag 4mal mit kaltem Wasser auswäscht, das Filtrat ansäuert und die Chromsäure mit Natronhyposulfit zurücktitrirt. Geht das Bleichromat trübe durchs Filter, so setzt man einige Tropfen essigsaures Natron hinzu und filtrirt nochmals bei grösseren Mengen. Das essigsaure Ammoniak erhält man durch Neutralisation von gewöhnlichem Ammoniak mit gebräuchlicher Essigsäure, wo man dann von der Flüssigkeit etwa 15 ccm zur Lösung des Bleisulfates bedarf. — Man kann das Bichromat auch durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak zurücktitriren in der von Roux angegebenen Weise (S. 194).

Mennigeprobe.

3) Lux' Probe [1]) zur Werthbestimmung der Mennige beruht darauf, dass Bleisuperoxyd, durch Behandlung der Mennige mit verdünnter Salpetersäure erzeugt, mit einer wässerigen Lösung von Oxalsäure im Ueberschusse übergossen, sich vollständig in Bleioxyd, Kohlensäure und Wasser zerlegt ($PbO_2 + C_2H_2O_4 = PbO + 2\,CO_2 + H_2O$). Das durch die überschüssige Oxalsäure gebildete oxalsaure Bleioxyd wird von verdünnter Salpetersäure in der Wärme leicht gelöst und in der salpetersauren Lösung die überschüssige Oxalsäure durch Chamäleon bestimmt.

Bleisuperoxydprobe.

4) Bleisuperoxyd [2]) lässt sich nach Fleck auf seinen Werth untersuchen durch Zersetzung mit Salzsäure, Einleiten des entwickelten Chlors in eine Jodkaliumlösung und Titriren des ausgeschiedenen Jodes, wie bei der Bunsen'schen Braunsteinprobe (§ 233). Eine zweite anwendbare Methode beruht auf der Zersetzung von etwa 0.5 g Bleisuperoxyd durch Salzsäure und titrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak, welche durch Chamäleon zurücktitrirt wird.

Bischof's Probe.

87. Colorimetrische Probe. Zur Bestimmung geringer Bleimengen hat Bischof [3]) nachstehendes Verfahren angegeben: Man stellt eine Normallösung von Bleiacetat mit überschüssiger Essigsäure her, welche in 1 ccm 0.0001 g Blei enthält, verdünnt auf das 10fache, fügt in einer Proberöhre zu etwa 15 ccm destillirtem Wasser aus der Bürette so viel Normallösung, welche erfahrungsmässig ungefähr der erhaltenen Färbung der Probeflüssigkeit entspricht, und leitet etwa 30 Blasen Schwefelwasserstoff durch, wobei sich die Flüssigkeit bräunt. Die bleiarme Probesubstanz, z. B. Rückstand von eingedampften Mineralwässern, wird mit Salzsäure im geringen Ueberschusse digerirt, durch ein kleines Filter filtrirt, ausgewaschen, zur Lösung möglichst wenig Ammoniak, dann Salzsäure bis zur Uebersättigung hinzugefügt, etwa 30 Blasen Schwefelwasserstoff durchgehen gelassen, die Flüssigkeit in eine gleich weite Proberöhre gegossen und die Lösung, welche am stärksten gefärbt ist, mit Wasser verdünnt, bis die Färbung beider Flüssigkeiten gleich ist, wo sich dann die in der Probeflüssigkeit vorhandene Bleimenge zu der in der Normallösung verhält, wie die Volumina beider.

1) Fresen. Ztschr. 1880, S. 153. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 854. 3) Fresen. Ztschr. 1879, S. 43.

II. KUPFER.

88. Allgemeines. Es giebt eine grosse Anzahl von Kupferproben auf trockenem und nassem, gewichts- und maassanalytischem und colorimetrischem Wege von verschiedenem Werthe. Am zeitraubendsten, kostspieligsten (wegen bedeutenden Brennstoffverbrauches und Erfordernisses von viel Zuschlägen) und ungenauesten sind die Proben auf trockenem Wege, weshalb man dieselben neuerdings auf Hüttenwerken vielfach durch einfachere und sicherere Proben auf nassem Wege ersetzt hat.

Eintheilung d. Kupferproben.

89. Classification der Kupferproben. Die Auswahl einer Probirmethode hängt theils von dem Kupfergehalte der Substanz, theils von ihrer chemischen Zusammensetzung ab und lassen sich in dieser Beziehung die am häufigsten angewandten Methoden wie folgt classificiren:

Classificat. d. Kupferproben.

I. Proben auf trockenem Wege.

Dieselben werden um so ungenauer, je kupferärmer das Probirgut.

A. Substanzen, welche das Kupfer an Schwefel, Antimon oder Arsen gebunden enthalten, als: Kupferglanz $Cu_2 S$ mit 79.7 Cu; Buntkupfererz $Cu_3 Fe S_3$ mit 55.6 Cu; Kupferkies $Cu Fe S_2$ mit 34.6 Cu; Kupferindig $Cu S$ mit 66.5 Cu; Silberkupferglanz (Stromeyerit) $Cu_2 Ag_2 S_2$ mit 53.1 Ag und 31.2 Cu; Cuproplumbit $Cu_2 Pb_2 S_3$ mit 19.9 Cu und 64.9 Pb; Fahlerze $R_4 Q_2 S_7$, worin $R = Cu_2$, Ag_2, Fe, Zn, Hg u. s. w., $Q =$ Sb, As, mit 15—48 Cu, bis 30 Proc. und mehr Ag und 0—18 Proc. Hg; Bournonit $Pb Cu Sb S_3$ mit 13.03 Cu und 42.54 Pb; Enargit $Cu_3 As S_4$ mit 48.2 Cu. — Kupfersteine $Cu_2 Fe S_2$ oder $Cu_2 S$, $Fe_2 S$ und $Fe S$ in veränderlichen Verhältnissen oder noch mit anderen Schwefel- und Arsenmetallen; Kupferspeisen, Verbindungen von As mit Cu, Fe, Ni, Co und gemengt mit $Fe S$, $Fe_2 S$, $Pb S$, $Cu_2 S$, $Zn S$, $Ag_2 S$, $Sb_2 S_3$, $As_2 S_3$, Siliciummetallen u. s. w.

1) Deutsche Kupferprobe. Rösten, Schmelzen auf Schwarzkupfer und Gaarmachen desselben auf der Kapelle oder auf dem Scherben oder für sich ohne Borax und Blei.

2) Englische oder cornische Kupferprobe. Rohschmelzen auf Stein, Schwarzmachen des gerösteten Steines, Gaarschmelzen des Schwarzkupfers und Schlackenschmelzen.

B. Oxydische und gesäuerte Substanzen, als: Rothkupfererz $Cu_2 O$ mit 88.7 Cu; Kupferschwärze $Cu O$ (11.5 Proc.), $Mn_2 O_3$, $Fe_2 O_3$ und $H_2 O$; Malachit $Cu C O_3 + H_2 O$ mit 57.4 Cu; Lasur $Cu_3 C_2 O_7 + H_2 O$ mit 55.2 Cu; Kieselmalachit (Kieselkupfer, Kupfergrün z. Thl.) $Cu Si O_3 + 2 H_2 O$ mit 35.7 Cu; Dioptas $Cu Si O_3 + H_2 O$ mit 39.9 Cu; Atacamit $Cu_4 O_3 Cl_2 + 3 H_2 O$

mit 52.7—59.4 Cu; Kupferphosphate, wasserhaltig (Phosphorcalcit, Ehlit, Liebethenit u. s. w.) mit 30—56 Cu; Kupferarseniate, wasserhaltig (Olivenit, Euchroit, Kupferglimmer u. s. w.) mit 25—50 Cu; Kupfervitriol $CuSO_4 + 5H_2O$ mit 25.1 Cu; kupferhaltige Schlacken, Krätzen, Pickschiefer, geröstete Erze, desgl. Leche und Speisen u. s. w.

1) Schmelzen auf Schwarzkupfer und Gaarmachen desselben.

2) Rösten mit Kohle bei Anwesenheit von Schwefel- und Arsensäure, Schwarz- und Gaarmachen (Kupfervitriol, manche Schlacken u. s. w.).

C. Kupferlegirungen und gediegen Kupfer mit 60 bis 90 Proc. Cu werden auf Kapelle oder Scherben gaar gemacht, insofern sie nicht zu viel fremde Beimengungen enthalten, in welchem Falle der nasse Weg vorzuziehen.

II. Proben auf nassem Wege.

A. Gewichtsanalytische Proben für reichere und ärmere Substanzen.

1) Modificirte schwedische Probe für Gehalte bis zu etwa 1 Proc. Cu.

2) Galvanische Probe für arme und reiche Geschicke.

3) Sulfürprobe, auch für niedrige Gehalte.

4) Rhodanürprobe, bei Anwesenheit von Ni, Zn, Fe und As besonders anwendbar.

B. Maassanalytische Methoden.

1) Probe mit Cyankalium nach Parkes.

2) Pelouze's Probe mit Schwefelnatrium.

3) Fleitmann's Eisenchloridprobe.

C. Colorimetrische Proben.

1) Heine's Probe für sehr kupferarme Substanzen.

2) Proben von Jacquelin, v. Hubert, Müller, Wolff und Bayley für reicheres und ärmeres Probirgut.

I. Abschnitt.

Trockene Proben.

Werth dieser Proben.

90. Allgemeines. Die Proben auf trockenem Wege sind zeitraubend und kostspielig, erfordern viel Uebung und geben um so ungenauere Resultate, je ärmer das Probirgut ist. Beim Rösten führt das erforderliche wiederholte Aufreiben leicht zu mechanischen Verlusten, und es bedarf einer vollständigen Entfernung des Schwefels, wofür man beim Rösten kein ganz sicheres Erkennungsmittel hat und erst beim Schwarzmachen, sowie auch beim Gaarmachen des Schwarzkupfers auf dem Scherben mit Borax sich ein Schwefelgehalt durch Sprühen zu erkennen giebt. Beim Schwarzmachen beeinflussen der Grad der

Röstung, die Temperatur und die Wahl der Beschickung das Resultat und beim Gaarmachen, einem viel Uebung erfordernden unbequemen Processe, findet stets eine grössere oder geringere Kupferschlackung statt.

Auch die Anwesenheit gewisser Substanzen im Probirgute übt einen beachtenswerthen Einfluss auf das Resultat aus. Während Antimon, Arsen und Zink nicht schaden und bis auf geringe Mengen verflüchtigt werden, führt Blei beim Rösten leicht zu Sinterungen und somit zu unvollständiger Entfernung des Schwefels und auch zu grösseren Verschlackungsverlusten beim Gaarmachen. Gold und Silber sammeln sich entweder vollständig (deutsche Kupferprobe) oder unvollständig (englische Kupferprobe) im Gaarkupfer an und lassen sich darin durch Abtreiben mit einer grösseren Menge Blei bestimmen. Kobalt und Nickel gehen zum grössten Theil ins Gaarkupfer, machen somit das Resultat ungenau und erfordern eine vorherige Scheidung auf nassem Wege. Zinn erschwert, weil es sich theils verschlackt, theils im Kupfer bleibt, die Bestimmung des letzteren.

Wegen dieser Uebelstände ist die trockene Kupferprobe auf vielen Hüttenwerken durch eine nasse Probe, meist die schwedische, galvanische, Kupfersulfür- oder Cyankaliumprobe zur genaueren Kupferbestimmung, namentlich in anzukaufenden Erzen und Producten, ersetzt und seltener zur Probirung von Erzen (England), als von Zwischenproducten (Lechen, Schwarzkupfer) behufs Controle des Hüttenprocesses oder Prüfung der Qualität des ausgebrachten Kupfers noch beibehalten.

Eintheilung d. trockenen Proben.

Man unterscheidet die deutsche und englische Kupferprobe, welche den in beiden Ländern üblichen Kupferhüttenprocessen nachgebildet sind und Modificationen erleiden, je nachdem das Kupfer oxydirt, durch Schwefel, Antimon oder Arsen vererzt oder legirt ist. Zuweilen stellt man mit kupferarmen Substanzen Probeschmelzungen im Grossen an und untersucht dann die dabei fallenden Producte auf ihren Kupfergehalt, z. B. früher mit Mansfeld'schem Kupferschiefer.

---

1. Capitel.

Deutsche Kupferprobe.

Theorie der deutschen Kupferprobe.

91. Allgemeines. Die deutsche Kupferprobe beruht auf folgenden chemischen Thatsachen: ursprünglich im oxydischen Zustande vorhandene oder durch eine möglichst vollständige Röstung in solchen versetzte schwefel-, arsen- oder antimonhaltige Substanzen werden einem reducirenden und solvirenden Schmelzen (Schwarzmachen) bei einer gewissen Temperatur unterworfen, bei welcher das Kupferoxyd reducirt und die fremden Metalloxyde nebst vorhandenen Erden verschlackt werden sollen. Da man die Temperatur hierbei nicht völlig in der Gewalt hat, so reduciren sich neben Kupfer auch andere Metalle (Eisen, Zink, Blei, Zinn, Wismuth, Nickel, Kobalt, Antimon, Arsen u. s. w.) und geben damit Schwarzkupfer. Durch ein solvirend-oxydirendes Schmelzen (Gaarmachen) wird dieses in reines Kupfer (Gaar-

kupfer) verwandelt, indem sich die leichter oxydablen fremden Metalle entweder durch Solvirungsmittel (Borax) auf einem Thonscherben verschlacken lassen oder durch Bleioxyd oxydirt mit diesem in die Kapelle eingesogen werden, während die edlen oder mit dem Kupfer auf nahezu gleicher Stufe der Oxydirbarkeit stehenden Metalle (Nickel, Kobalt) mehr oder weniger beim Kupfer bleiben und das Resultat der Probe beeinträchtigen können. Bei der Strengflüssigkeit des Kupfers setzt man beim Schwarzmachen häufig Ansammlungsmittel (Antimon, Arsen, Blei) zu, welche beim Gaarmachen wieder beseitigt werden.

Probirmethoden f. d. verschiedenen Substanzen.

Hiernach kann man Kupferlegirungen sofort dem Gaarmachen, oxydische Substanzen dem Schwarzmachen oder, wenn sie reich und von anderen reducirbaren Metallen frei sind, gleichwie gediegen Kupfer sofort einem Schmelzen auf Gaarkupfer unterwerfen (z. B. Rothkupfererz, Kupfercarbonate, Atacamit); Substanzen mit einem Gehalte an Schwefel, Antimon, Arsen oder den Säuren dieser Radicale bedürfen einer sorgfältigen Abröstung, namentlich die schwefelhaltigen, worauf sie einem reducirend-solvirenden Schmelzen auf Schwarzkupfer, seltener gleich auf Gaarkupfer (z. B. Kupferglanz, bleifreie Kupferconcentrationssteine) unterworfen werden.

Concentrationsschmelzen auf Stein.

Den im Vorhergehenden angeführten Operationen lässt man zum möglichst vollständigen Ausbringen des Kupfers wohl noch ein Schmelzen des Erzes auf Stein, der dann zur Röstung gelangt, in nachstehenden Fällen vorangehen:

a) Enthält das Probirgut schwefelsaure Salze, welche sich beim Rösten nicht zersetzen lassen (Gyps, Schwerspath u. s. w.) und demnächst beim Schwarzmachen zur Bildung von Schwefelkupfer Veranlassung geben würden, so muss man 5 g (1 Probirctr.) davon mit 5 g (1 Ctr.) Boraxglas, 5 g (1 Ctr.) Glas, 0.5 g (10 Pfd.) Colophonium — und bei nicht hinreichendem Schwefelgehalte mit 0.5 g (20 Pfd.) Schwefel und 1—1.25 g (20—25 Pfd.) kupferfreiem Schwefelkiese —, in einer Kupfertute gemengt, mit Kochsalz bedeckt und einem Kohlenstückchen darauf (S. 181), bei bedeckter Tute etwa $^1/_2$ St. in der Muffel oder $^3/_4$ St. im Windofen schmelzen, bis die Masse in völligen Fluss gekommen ist. Dabei bildet sich unter Verschlackung der Erden ein kupferhaltiger Lech, welcher wie Erz geröstet wird. Gyps erzeugt sich beim Rösten leicht, wenn das Probirgut neben Schwefelmetallen Kalkspath enthält.

b) Von armen oxydischen Erzen wird 1 Probircentner in einer Kupfertute auf eine Unterlage von 1—1.25 g (20—25 Pfd.) kupferfreiem Schwefelkiese und 1 g (20 Pfd.) Schwefel gethan, darauf ein Gemenge von 5 g (1 Ctr.) Boraxglas, 5 g (1 Ctr.) Glas und 1—1.25 g (20—25 Pfd.) Colophonium geschüttet, eine Kochsalzdecke gegeben und wie vorhin behandelt. — Arme Schlacken verschmilzt man in Quantitäten von 50 g mit gleichen Theilen Borax, Glas und etwas Schwefel oder Schwefelkies auf Stein, welcher (wohl bei Zusatz von Quarz) geröstet wird.

c) Arme geschwefelte Erze werden in Quantitäten von 25 bis 50 g (5—10 Ctrn.) und mehr mit 15—20 Proc. kupferfreiem Schwefelkiese und 50—100 Proc. Borax in vorhinniger Weise auf Rohstein

verschmolzen; auch beschickt man wohl das zuvor geröstete Erz mit 20 Proc. Schwefelkies, 20 Proc. Schwefel und der hinreichenden Menge Borax und Glas. Der Kupferverlust bei diesem Concentrationsschmelzen ist geringer, als bei directem Schmelzen des gerösteten Erzes auf Schwarzkupfer, weil sich dabei ein geringer Kupfergehalt fast ganz in den verschlackten Erden verliert.

Vorbereitung nickel- u. kobalthaltiger Substanzen.

Bei einem geringen Kupfergehalte lässt sich in nickel- und kobalthaltigen Substanzen das Kupfer nach der Plattner'schen Nickelprobe (§ 113) ungefähr bestimmen; bei grösseren Kupfergehalten aber, z. B. wenn Kupfer und Nickel in gleicher Menge vorhanden sind, wird diese Probe zu ungenau und man scheidet, wenn man den bei den Nickelproben angegebenen sonstigen Methoden nicht folgen will, nach Winkler's Verfahren[1]) das Kupfer zweckmässig in nachstehender Weise vom Nickel, bevor ersteres auf trockenem Wege weiter behandelt wird:

Man digerirt das Probirgut in einem kleinen Becherglase mit Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure, bis vollständige Zersetzung eingetreten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser aus, thut in das nicht zu verdünnte, völlig kalte Filtrat von Zeit zu Zeit unter Umrühren ein kleines Löffelchen voll Eisenpulver (S. 164) und lässt $^1/_4$—$^1/_2$ St. stehen, wo dann alles Kupfer gefällt ist, so dass die Lösung von Schwefelwasserstoff nicht mehr gebräunt wird. Bei Anwendung einer heissen Lösung oder des Zinkes als Fällungsmittel würde auch Nickel mit niedergeschlagen werden. Das mit Antimon, Arsen u. s. w. verunreinigte Cementkupfer wird filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, sammt Filter auf einem Röstscherben unter der Muffel geglüht und für das Schmelzen auf Schwarzkupfer in später anzugebender Weise beschickt.

Erste Operation. Rösten.

92. Rösten von Schwefel, Antimon oder Arsen enthaltenden Substanzen. 5 g (1 Probirctr.) oder so viel fein geriebenes Probirgut, dass das daraus auf dem Scherben mit Borax zu erzeugende Gaarkupferkorn nicht viel über 0.5 g (10 Pfd.) wiegt (für das Gaarmachen mit Blei auf der Kapelle kann der König schwerer sein), werden bei zum Sintern weniger geneigten Substanzen, z. B. Kupferkies, mit 2 Volum Holzkohlenpulver oder besser mit 20—25 Proc. Graphit (S. 138) oder reinem Cokespulver in auf S. 31 angegebener Weise vorsichtig geröstet, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt (durch das sofortige Einmengen von Kohle zum rohen, vorher nicht oxydirend gerösteten Erze verläuft die Röstung rascher). Dann reibt man die erkaltete Probe im eisernen Mörser fein auf, mengt etwa 10 Proc. Kohlenpulver ein, erhitzt abermals bis zum Glühen und Verschwinden des Geruches nach schwefliger Säure und wiederholt diese Operation je nach dem Schwefelgehalte oder der grösseren oder geringeren Leichtigkeit des Röstens noch ein oder mehrere Male. Häufig genügt ein zweimaliges Aufreiben bei 2—3stündiger Röstzeit, wo dann ein gut geröstetes Material, ohne noch Dämpfe von schwefliger oder arseniger Säure auszustossen, ein völlig erdiges, wolliges Ansehen ohne

Strengflüssige Substanzen.

1) B. u. h. Ztg. 1863, S. 347.

gesinterte, noch metallisch glänzende Partien und unverbrannte Kohle zeigt und je nach dem Kupfergehalte bei reichen Substanzen eine schwärzliche, bei kupferärmeren und eisenreicheren eine röthliche Farbe und bei viel erdigen Gangarten eine graue Farbe hat. Bei schwieriger röstenden Substanzen, z. B. bleiglanzhaltigen, reibt man die Probe zuletzt statt mit Kohle mit 20—40 Proc. kohlensaurem Ammoniak (S. 33) in einem eisernen Mörser zusammen und glüht zur Entfernung etwa noch vorhandener Schwefelsäure, welche Operation der Sicherheit halber sich auch für leichter röstende Substanzen empfiehlt.

Leichtschmelzige Substanzen.

Leicht sinternde Substanzen (Antimon- und Arsenfahlerze, besonders erstere, Kupferantimon- und Kupferwismuthglanz, Bournonit, Kupferglanz, bleihaltige und an Schwefelkupfer reiche Leche) werden anfangs bei ganz schwacher Temperatur je nach ihrer Schmelzbarkeit für sich oder mit Holzkohlenpulver, welches die Hitze in der Masse steigert, nicht mit Graphit geröstet, und bedarf es dann eines wiederholten Aufreibens und Kohlenzusatzes. Um bei schon in den niedrigsten Temperaturen sinternden Quecksilberfahlerzen durch zu rapide Quecksilberverflüchtigung mechanische Verluste zu vermeiden, werden dieselben ohne Kohlenpulver in die nur warme Muffel gebracht und erst Kohle eingemengt, nachdem bei der allmählich steigenden Temperatur das Quecksilber langsam weggeraucht ist.

In Ungarn werden Fahlerze (10 g) bei niedriger Temperatur geröstet, bei jedesmaligem Herausnehmen der Röstscherben 10—12 mal aufgerieben, sobald die Post zu rauchen aufhört, dann noch $^3/_4$ St. bei nicht über Rothgluth steigender Temperatur, aber ohne Kohle geröstet, aufgerieben und noch 1 St. lang bis allmählich zur Weissgluth erhitzt, wobei die Schwefelsäure ausgetrieben wird und etwa noch vorhandene Schwefelmetalle mit den gebildeten Metalloxyden sich umsetzen. Kupferkiese (Gelferze) werden unter 3—4 maligem Aufreiben geröstet, zuletzt bei bis zum schwachen Sintern derselben gesteigerter Hitze.

Gesäuerte Substanzen.

Substanzen, welche schwefel-, antimon- und arsensaure Salze enthalten (Kupfervitriol, im Grossen geröstete Erze und Steine, Cementkupferschliege, manche Schlacken u. s. w.) werden gleich mit Kohle reducirend geröstet und nöthigenfalls zuletzt mit kohlensaurem Ammoniak geglüht.

Wesentlich ist beim Rösten die vollständige Entfernung des Schwefels, welcher sonst beim Schwarzmachen wegen Bildung von schwarzem, sprödem Schwefelkupfer auf dem Kupferkorne Kupferverluste veranlasst, auch ins Schwarzkupfer geht und bei dessen Gaarmachen Sprühen veranlasst. Unangenehmer Weise hat man beim Rösten kein sicheres Kennzeichen dafür, wann der Schwefel vollständig entfernt ist. Man muss sich mit obigen Kennzeichen für die vollendete Röstung begnügen und diese von neuem, aber bei öfterem Kohleeinmengen wiederholen, sobald beim Schwarzmachen die oben angegebenen Erscheinungen auf noch vorhandenen Schwefel deuten. Ein Rückhalt von Antimon und Arsen in basischen, das Röstgut zuweilen grünlich oder bräunlich färbenden Salzen vorhanden, schadet nicht, trägt vielmehr zur Ansammlung des Kupfers beim Schwarzmachen bei und lässt sich beim Gaarmachen hinreichend entfernen.

93. Reducirend - solvirendes Schmelzen (Schwarzmachen). Das Röstgut oder nicht geröstete oxydische Substanzen werden bei einer gewissen, nicht zu hohen Temperatur einem reducirenden und solvirenden Schmelzen unterworfen, wobei Kupferoxyd reducirt und fremde Metalloxyde und Erden verschlackt werden sollen. Die Zuschläge müssen völlig schwefelfrei sein, und zwar verwendet man als Reductionsmittel einen je nach dem Kupfer- und Eisengehalte des Probirgutes in seiner Zusammensetzung (gewöhnlich 2—2½ Weinstein und 1 Salpeter) variirenden schwarzen Fluss (S. 141) oder ein Gemenge von Potasche oder wasserfreier Soda mit 30—35 Proc. Weizenmehl (S. 139) an. Bei reichen oxydischen Producten muss man mit dem Mehlzusatze bis 50 Proc. steigen. Da sowohl Weinstein als Salpeter einen schädlichen Gypsgehalt besitzen können, so ist dem schwarzen Flusse ein leichter schwefelfrei zu erhaltendes Gemenge von reiner Soda und Mehl vorzuziehen, und zwar genügt das 2½—3fache Gewicht von dem der angewandten Probesubstanz. Zu viel Kohle im Reductionsmittel macht die Beschickung zu strengflüssig, bei Mangel daran verschlackt sich leicht Kupfer und färbt die Schlacke roth. Kupferoxyd und Oxydul reduciren sich leicht; ersteres, bei Glühhitze entstehend, ist eine schwache Base, letzteres, in höherer Temperatur bei Schmelzhitze gebildet, hat dagegen grosse Verwandtschaft zur Kieselsäure.

Zweite Operation. Schwarzmachen. Theorie.

Reductionsmittel.

Als Solvirungsmittel wirkt einestheils der Alkaligehalt des Reductionsmittels, anderntheils ein Zusatz von Borax oder Glas oder beider, und zwar wendet man bei sauren Gangarten im Probirgute 20 bis 30 Proc. Borax, bei basischen bis 50 Proc. Borax und 50 Proc. Glas, gewöhnlich für 5 g (1 Ctr.) 1.25 g (25 Pfd.) = 1 Probirlöffel voll Borax und 1.5—2.5 g (30—50 Pfd.) = 2 Löffel voll Glas an. Sind die Erze sehr strengflüssig, z. B. durch einen Quarzgehalt, so lässt man wohl das strengflüssigere Glas ganz weg und ersetzt dasselbe durch Borax.

Solvirungsmittel.

Nimmt man zu viel Solvirungsmittel, so verschlackt sich leicht Kupfer und dieses färbt die Schlacke roth, was auch, wie bemerkt, bei Mangel an Kohle eintreten kann. Bei Mangel an Solvirungsmitteln reduciren sich fremde Metalloxyde in grösserer Menge und geben ein unreineres, beim Gaarmachen grössere Verluste erleidendes Kupferkorn.

Da das erst bei 1090°, nach Violle bei 1054° C. schmelzende Kupfer, namentlich bei ärmeren Substanzen, schwierig zu einem Korne zusammengeht, so wendet man für dasselbe meist Ansammlungsmittel an, welche sich mit dem Kupfer verbinden, eine leichtflüssigere Legirung erzeugen, auch dasselbe vor Verschlackung schützen, demnächst aber beim Gaarmachen sich mehr oder weniger leicht entfernen lassen und zu einer Kupferverschlackung beitragen oder nicht. Ohne Ansammlungsmittel bei der erforderlichen hohen Temperatur geschmolzen, geben die Proben unreineres Schwarzkupfer und unrichtigere Resultate, indem leicht Metallkörnchen in den Schlacken hängen bleiben. Als Ansammlungsmittel verwendet man hauptsächlich:

Ansammlungsmittel.

Glätte. Das daraus reducirte Blei giebt zwar mit dem Kupfer eine leichtflüssige Legirung, führt aber beim Gaarmachen zu Kupferverlusten, indem von 10 Thln. Blei etwa 1 Thl. Kupfer verschlackt

wird. Man wendet dieses Mittel deshalb seltener und dann nur bei kupferreicheren Substanzen (über 30—40 Proc. Cu) in Mengen von 5—20 Proc. an. Metallisches Blei mengt sich mit dem Probirgute weniger leicht, als Glätte. Schon bleihaltiges Probirgut erhält kein Ansammlungsmittel.

Metallisches Arsen (Fliegenstein), besonders bei eisenhaltigen, an anderen fremden Metallen armen Substanzen in Mengen von 5 bis 10 Proc. bei reicherem und bis 15 Proc. bei ärmerem Probirgute, wo dann das gebildete Arseneisen (am besten 2—3 Proc.) das Kupfer beim Gaarmachen vor Oxydation schützt. Zu viel Arsen verlangsamt bei seiner grossen Verwandtschaft zum Kupfer das Gaaren und schützt dann, nachdem das Arseneisen verschlackt ist, das Kupfer bei seiner Verbrennung nicht hinreichend gegen Oxydation. Das beim Gaaren erhaltene Kupfer ist auf dem Bruche grau und nicht sehr geschmeidig von einem Rückhalte an Arsen, welcher bei in richtiger Temperatur ausgeführter Gaarprobe den geringen Verschlackungsverlust ausgleicht. Sehr kupferarmen Schlacken mengt man bis 40 Proc. Arsen zu oder glüht sie mit der Hälfte oder dem gleichen Gewichte Arsen in einer Kupfertute, ähnlich wie bei der Nickelprobe (§ 112), und fügt dann die übrige Beschickung zu der gefritteten Masse.

Antimonoxyd. Kommt gewöhnlich in Quantitäten von 5 bis 20 Proc. zur Anwendung bei Substanzen, welche ausser Eisen noch andere fremde Metalle enthalten. Bei seiner geringeren Verwandtschaft als Arsen zum Kupfer geht das Gaaren rascher, das wegrauchende Antimon schützt, wie schon Hollunder (II, 72) angiebt, durch sein Verbrennen das Kupfer gegen Oxydation und das deutlich bemerkbare Aufhören des Rauchens und das dann folgende Blicken zeigen den Punkt der Gaare deutlicher an, als Arsen. — Statt des Antimonoxydes kann man auch 5—10 Proc. metallisches Antimon anwenden, welches aus eben angeführtem Grunde dem Arsen vorzuziehen ist und meist genommen wird.

Es empfiehlt sich deshalb, und Winkler[1]) hat namentlich darauf aufmerksam gemacht, so viel Probirgut einzuwägen, dass das daraus mit Borax auf dem Scherben ausgebrachte Gaarkupferkorn nicht viel über 0.5 g (10 Pfd.) wiegt, und dem Röstgute beim Schwarzmachen 5—10 Proc. oder mehr feingepulvertes metallisches Antimon zuzusetzen. Das beim Gaaren erfolgende Korn ist nicht völlig roth auf dem Bruche und enthält noch 0.1—0.2 Proc. Antimon, ohne dass jedoch dadurch der Richtigkeit der Probe Eintrag gethan wird, und bekommt in Folge dessen erst bei ziemlich weit getriebenem Aushämmern Kantenrisse.

Da bei eisenfreien Substanzen sowohl beim Schwarzmachen, als Gaarmachen leicht eine Kupferverschlackung eintritt, so fügt man solchen Proben 5—10 Proc. Eisenfeile oder Eisendraht, seltener Eisenoxyd[2]) zu.

Beispiele f. Beschickungen.

Dem Vorstehenden gemäss setzt man beispielsweise für die oben (S. 201) bezeichneten Substanzen folgende Beschickungen zusammen:

---

1) B. u. h. Ztg. 1863, S. 347. 2) Bgwfd. 7, 23.

1) Geröstete Erze und Producte:

Beschickungen für reinen Kupferkies auf 5 g (1 Ctr.): 10 Proc. Antimon oder 15 Proc. Arsen, 50 Proc. Borax und 40 Proc. Glas; Buntkupfererz 10 Proc. Antimon oder 15 Proc. Arsen, 40 Proc. Borax und 40 Proc. Glas; Fahlerz 10 Proc. Antimon oder Arsen, 25 Proc. Glas, 30 Proc. Borax und 8 Proc. Eisen; eisenreichere Steine wie Kupferkies oder Buntkupfererz, sehr kupferreiche bei 1.25—2.25 g (1/4—1/2 Ctr.) Abwage mit 5 Proc. Arsen und 50, 60—100 Proc. Glas; zu sämmtlichen Proben das 3fache vom Probirgute schwarzen Fluss. Eine für viele Fälle passende Beschickung besteht aus 5 g (1 Ctr.) Erz, 12.5—15 g (2 1/2—3 Ctr.) schwarzem Flusse, 0.5 g (10 Pfd.) Arsen oder 0.3 g (6 Pfd.) Antimon, 1.25 g (25 Pfd.) oder 1 Probirlöffelchen voll Borax, 1.5—2.5 g (30—50 Pfd.) Glas (2 Löffelchen voll) und 10—15 g (2 bis 3 Ctr.) Kochsalz.

In Freiberg wird 1/2—1 Ctr. à 3.75 g Erz, nachdem dasselbe mit 10 Pfd. Kohlenstaub geröstet, dann aufgerieben und nochmals geröstet worden, mit 1.3 Ctr. eines Gemenges von Potasche und Mehl, 30 Pfd. Colophonium, 60 Pfd. Borax, 75 Pfd. Antimonoxyd und 6.3 Ctr. Salz beschickt und der erfolgende König auf dem Scherben gaar gemacht.

Zu Müsener Hütte sind 5 g (1 Ctr.) Probirgut (Erze und Hüttenproducte) — nachdem nur drei anfangs bedeckte Scherben in der Mitte der Muffel bei allmählich gesteigerter Temperatur unter öfterem Umrühren ihres Inhaltes mit einem Haken bis zum Aufhören der Entwickelung von schwefliger Säure, dann noch 10 Min. stark erhitzt worden, so dass die ganze Röstung 1 1/2—2 Stunden dauert — mit 12 g (4 Ctr.) schwarzem Flusse (2 Weinstein und 1 Salpeter) und bei eisenschüssigen Erzen mit 1—1.5 g (20—25 Pfd.) Glas, bei quarzigen und thonigen mit 0.75 g (15 Pfd.) Borax und 0.25 g (5 Pfd.) Kalkstein beschickt.

Rothenbacher Hütte. Todtrösten von 1/2—1 Ctr. à 5 g Erz, Lech, Flugstaub u. s. w. während 1 St. unter Umrühren, Aufgiessen von Fett auf das Röstgut, Abbrennen des ersteren, Beschicken mit 2 Thln. rohem Flusse (2 Weinstein und 1 Salpeter), 20 Pfd. Arsen und wenn nöthig, mit Borax und Kalk, resp. Borax und Glas, bei einer Kochsalzdecke. (Wegen späterer Zuhilfenahme des Löthrohres zieht man Arsen dem Antimon vor.) Man setzt die Tute in den Gebläseofen, lässt die Kohlen etwa 1/2 St. durchbrennen, dann 1/4 St. lang das Gebläse wirken, zuerst stark, dann schwächer, und nimmt die Proben hierauf heraus. Der arsenreiche Schwarzkupferkönig wird gewogen, zerschlagen und ein Theil in später anzuführender Weise vor dem Löthrohre behandelt.

Im Mansfeldschen werden 5 g (1 Ctr.) Kupferstein — zuerst 1/4 St. lang vorn in der Muffel geröstet, dann aufgerieben und 3/4 St. im hinteren Theile der Muffel geröstet — mit 5 g (1 Ctr.) Glas, 0.75 bis 1 g (15—20 Pfd.) Eisenfeilspänen und 12.5 g (2 1/2 Ctr.) schwarzem Flusse (2 Weinstein und 1 Salpeter) 1/2 St. lang im Windofen geschmolzen; ähnlich, nur ohne vorherige Röstung, behandelt man die Rückstände von der Ziervogel'schen Extraction.

Die Winkler'sche Beschickung (S. 208) besteht sowohl für geröstete Substanzen, als für aus nickelhaltigem Probirgute abgeschiedenes Kupfer (S. 205) aus so viel Material, dass daraus ein Gaarkupferkorn von nicht viel über 0.5 g (10 Pfd.) Gewicht erfolgt, 1.25 bis 2.5 g ($^1/_4$—$^1/_2$ Ctr.) reinem Antimon, einem Stückchen Eisen von 0.25 bis 0.5 g (5—10 Pfd.) Gewicht, dem dreifachen eines aus 3 Thln. Soda und 1 Thle. Mehl bestehenden Flusses und der nöthigen Menge Borax. Die grössere Menge des angewandten Antimons trägt zu einer vollkommeneren Ansammlung des Kupfers bei.

Ungarische Fahlerze. Die halbe Röstpost, 5 g, wird mit 7 bis 8 g schwarzem Flusse gemengt, das Gemenge auf ebenso viel schwarzen Fluss in die Tute gethan und mit Kochsalz bedeckt.

Amerikanische Beschickung. Man röstet 10 g, mengt das Röstgut mit 20 g schwarzem Flusse, 3 g Boraxglas und 10—20 g Hämatit und thut darauf 10 g schwarzen Fluss, 3 g Holzkohle und eine Kochsalzdecke.

2) Oxydische Substanzen.

Beschickungen: Arme Erze mit basischen Gangarten beschickt man mit 10 Proc. Arsen, 30—40 Proc. Borax und 20—25 Proc. Glas, desgl. solche mit sauren und basischen Gangarten mit 12 Proc. Arsen, 30 Proc. Borax und 30 Proc. Glas, desgl. solche mit sauren Gangarten mit 10 Proc. Arsen, 60 Proc. Borax und 15 Proc. Glas, bei Mangel an Eisen und Abwesenheit sonstiger Metalle noch bei den genannten Erzen mit 1—10 Proc. Eisenfeile neben dem dreifachen schwarzen Fluss. Statt Arsens kann Antimon genommen werden. — Reichere Erze erhalten neben den übrigen bezeichneten Zuschlägen nur 5—10 Proc. Arsenzusatz oder besser Antimon, und bei den wohl mit Bleioxyd verschmolzenen reichsten fügt man ausser den obigen Zuschlägen noch 5—10 Proc. Kohlenpulver zum schwarzen Fluss. Kupferärmere Schlacken werden geröstet oder ungeröstet mit 25—30, die ärmsten mit bis 50 Proc. Arsen versetzt oder damit in der angegebenen Menge geglüht (S. 208); kupferreichere Schlacken mit weniger, z. B. Gaarschlacken, mit 5 Proc. Arsen oder Antimon (wenn sie bleifrei sind), 30 Proc. Borax und 30 Proc. Glas. Von der Behandlung armer oder Schwefelsäure enthaltender Kupfererze und Schlacken war bereits (S. 204) die Rede. Kupferhammerschlag bedarf nur einer Reduction mit schwarzem Flusse unter Kochsalzdecke.

Von Mansfelder Spur- und Schwarzkupferschlacken werden 5 g (1 Ctr.) mit 5 g (1 Ctr.) Glas und 5 g (1 Ctr.) grauem Flusse (3 Weinstein und 2 Salpeter), um die Reduction von Eisenoxyd möglichst zu verhüten, bei einer Kochsalzdecke beschickt, wo dann das Korn um so tiefer sitzt, je schwerer es ist.

Schmelzen. Man reibt das Probirgut mit $^1/_3$ schwarzem Flusse (aus 2 bis $2^1/_2$ Thln. Weinstein und 1 Thle. Salpeter) oder Potasche und Mehl (3 : 1), dem Ansammlungsmittel (Bleioxyd, Arsen, Antimon) und der Eisenfeile, wenn solche erforderlich ist, in einem Mörser zusammen, thut das Gemenge mittelst Mengkapsel rasch in eine Kupfertute (Taf. VI, Fig. 81—83), giebt darauf die übrigen $^2/_3$ schwarzen Fluss, darüber Borax und Glas, hierauf eine Kochsalzdecke und auf diese ein Stück-

chen Kohle. Das Kochsalz muss schwefelfrei (S. 160) sein. Plattner fand, dass ein Kochsalz mit 8 Proc. schwefelsauren Salzen bei einer 25—30 Proc. Kupfer enthaltenden Probe 2—3 Proc. Kupfer aufnahm. Bei zu grossem Kohlestückchen (über 12 mm Würfelseite) wird zu viel Kochsalz von demselben eingesogen und es kann sich leichter Kupfer oxydiren. Zur Beförderung der Reduction reibt man einen Theil des schwarzen Flusses mit dem Probirgute zusammen und der andere darüber gedeckte Theil verhindert, dass beim Aufschäumen der Masse das Erz u. s. w. ausser Berührung mit demselben kommt.

Man setzt die mit einem Deckel versehenen Tuten entweder im Muffelofen bei hoch vor dieselben gelegten Kohlen oder im Windofen allmählich einer Gelbrothglühhitze während etwa 3/4 St. nach dem Abflammen im Muffelofen oder 1/2 St. nach dem Durchschlagen der Flamme im Windofen aus.

Beurtheilung des Ausfalles d. Proben.

Bei gut gerathenen Proben erhält man über dem gutgeflossenen König eine vollständig geschmolzene licht- bis dunkelgrüne, durchsichtige, glasige, gleichförmige, leicht zerspringbare und leicht von dem Regulus zu trennende Schlacke bei nicht roth gefärbter Kochsalzdecke. Auf dieser muss sich noch ein Stückchen unverbrannter Kohle befinden. War kein Ansammlungsmittel zugesetzt, so kann der König bei richtig getroffener Beschickung und Temperatur roth und ziemlich hämmerbar sein, bei Zusatz von Ansammlungsmitteln oder wenn sich eine grössere Menge fremder Oxyde reducirt hat, ist derselbe weissgrau oder schwarz. Rothe Färbung von Schlacke und Kochsalz deutet auf Kupferverschlackung in Folge zu geringen Kohlenstoffgehaltes oder zu grossen Gehaltes an Solvirungsmittel in der Beschickung oder einer zu niedrigen oder zu anhaltenden Temperatur. Bei einem Schwefelgehalte des Röstgutes ist der Regulus mit einer dunklen spröden Steinlage, welche beim Entschlacken verloren geht, umgeben und die Schlacke ist schwarz und undurchsichtig in Folge eines Gehaltes an Schwefelmetallen, in welchem Falle die Probe unbrauchbar ist.

Bei zu strengflüssiger Beschickung (z. B. in Folge eines zu bedeutenden Kohle- oder Quarzgehaltes) ist die Schlacke ungleichförmig, nicht vollständig geflossen und es finden sich Schwarzkupfertheilchen in derselben vertheilt.

Reineres Kupfer.

94. Gaarmachen des Schwarzkupfers. Bei reinem, sich gleichbleibendem Probirgute stellt man zuweilen ohne Zusatz von Ansammlungsmittel ein Schwarzkupfer dar, welches bei rother Farbe und hinreichender Geschmeidigkeit nicht noch gaar gemacht wird, sondern von dessen Gewicht man nur einen gewissen, durch die Erfahrung oder die Analyse ermittelten Gewichtstheil für fremde Bestandtheile abzieht, z. B. früher im Mansfeld'schen [1]) (S. 209) von den Kupferstein-Schwarzkupferkönigen 1/2—3/4 Proc. und im Siegen'schen. [2]) Ein unreineres Schwarzkupfer oder Kupferlegirungen bedürfen jedoch noch einer weiteren Reinigung, eines Gaarmachens, durch ein oxydirendes und solvirendes Schmelzen, wobei die fremden Bestandtheile früher oxydirt und vom Solvirungsmittel (Bleioxyd, Borax) aufgelöst werden, als das

Unreineres Kupfer.

1) Bgwfd. 1, 22. B. u. h. Ztg. 1865, S. 152. 2) Preuss. Ztschr. 1862, X, 425.

Kupfer. Setzt man den Oxydationsprocess dann noch weiter fort, so wird auch Kupfer verschlackt. Bei zu niedriger Temperatur verschlackt sich neben Eisen u. s. w. auch schon Kupfer als Oxyd; Kupferoxydul entsteht nur bei höherer Temperatur.

Es erfordert einige Uebung, den Punkt, wo das Kupfer rein geworden ist (wo es blickt), deutlich zu erkennen, und da die Probe bei dem hohen Schmelzpunkte des Kupfers in hoher Temperatur durchgeführt werden muss, auch nur immer wenige Proben (höchstens 4) zu gleicher Zeit angestellt werden können, so gehört das Gaarmachen zu den unangenehmsten dokimastischen Arbeiten, wird aber auf Hüttenwerken zuweilen angewandt, weil dasselbe, wenn nicht viel Proben vorliegen, bei erworbener Uebung in kürzerer Zeit ein wenn auch nur mehr oder wenig annähernd richtiges Resultat als der nasse Weg giebt.

Fremde Beimengungen. Von wesentlichem Einflusse auf die Erfolge des Gaarmachens sind die fremden Beimengungen im Kupfer der Qualität und Quantität nach. Wie bereits angeführt, schützt ein Eisengehalt das Kupfer vor Verschlackung und wird, wenn er im Probirgute fehlt, beim Schwarzmachen (S. 208) zugesetzt. Arsen und Antimon wirken in gleicher Weise günstig, ersteres weniger als letzteres (S. 208). Nickel und Kobalt weichen hinsichtlich ihrer Oxydirbarkeit nicht viel vom Kupfer ab und erschweren die Trennung, indem beim Verschlacken derselben auch viel Kupfer in die Schlacke geht, weshalb man sich, statt eines Bleizusatzes beim Gaarmachen, zu ihrer vorherigen Abscheidung am besten des nassen Weges bedient (S. 205). Zinn erschwert bei seiner schwierigen Löslichkeit in Borax das Gaaren sehr, giebt strengflüssige Schlacken und erfordert deshalb, in grösserer Menge vorhanden (Bronce, Kanonenmetall), die Anwendung des nassen Weges. Zink giebt ebenfalls ein schwer schmelzbares Oxyd und lässt sich, in grösserer Menge vorhanden (z. B. im Messing), beim Gaarmachen nicht gehörig entfernen. Blei führt stets zur Verschlackung von Kupfer, indem sich eine Verbindung von Bleioxyd und Kupferoxydul erzeugt. Für bleireiche und kupferärmere Legirungen muss deshalb der nasse Weg gewählt werden. Gold und Silber bleiben im Gaarkupfer und lassen sich durch Abtreiben mit einer hinreichenden Menge Blei (siehe Silber und Gold) abscheiden, so dass das Kupfer aus der Differenz bestimmt werden kann.

Methoden des Gaarmachens. Das Gaarmachen des Schwarzkupfers geschieht meist entweder mit Blei auf der Kapelle oder mit Borax auf dem Scherben, seltener bei hinreichendem Bleigehalte ohne Borax und Blei, sowie seltener mit Blei und Borax zusammen auf dem Scherben. Zuweilen wird eine Löthrohrprobe eingeschaltet.

Gaarmachen mit Blei. Beim Gaarmachen mit Blei auf der Kapelle, für bleiische oder auch sehr unreine Schwarzkupfer angewandt, bildet sich beim oxydirenden Schmelzen Bleioxyd, welches fremde Metalle kräftig oxydirt, sich damit verbindet und in die Kapelle zieht oder auf dem Scherben eine Schlacke bildet, aber auch stets eine nicht unbedeutende Kupferverschlackung herbeiführt. Um letztere in Rechnung bringen zu können, macht man entweder eine Gegenprobe (Verzehrungsprobe) mit reinem Gaarkupfer oder rechnet dem Gaarkupfer erfahrungsmässig auf jede 10 oder in

manchen Gegenden auf jede 5 Proc. Gewichtsverlust vom Schwarzkupfer (Schwärze) 1 Proc. Kupfer, sowie auf jede 10 Proc. zugesetztes Blei noch 1 Proc. Kupfer zu. Dieses Verfahren ist jedoch ungenau, weil die Menge des oxydirten Kupfers nach der Qualität der fremden Metalle, der Temperatur und anderen noch nicht näher gekannten Umständen schwankt. Wo viele Proben zu machen sind, fördert dieses Verfahren nicht, da man jedesmal nur eine Probe mit Schwarzkupfer und eine Gegenprobe mit Gaarkupfer machen kann. Das Blicken des Kupfers wird sehr deutlich erkannt. Bleireiche und kupferarme Kupfer erhalten einen Zusatz von Gaarkupfer, welcher demnächst wieder in Abrechnung gebracht wird.

Gaarmachen auf d. Scherben mit Borax.

Das Gaarmachen mit Borax auf dem Scherben ist genauer, als das vorige, und man kann ohne Gegenprobe gleichzeitig 2 bis 4 Proben auf einmal anstellen, dagegen muss dasselbe bei noch höherer Temperatur durchgeführt werden und erfordert wegen des undeutlicheren Blickens mehr Uebung. Die besten Resultate hinsichtlich des Kupferausbringens und der Erkennung des Blickens erhält man bei Zusatz von Antimon (S. 208) beim Schwarzkupferschmelzen. Bei unreinen Kupfern setzt man wohl behufs kräftigerer Oxydation der fremden Metalle neben Borax auch etwas Blei auf den Scherben, hat dann aber mehr Kupferverlust, welcher nach obiger Zurechnung ausgeglichen wird.

Auswägen des Gaarkupfers.

Gewöhnlich wägt man die Kupferkörner bei Anwendung des Centnergewichtes (1 Ctr. = 100 Pfd. = 5 g) bis auf ganze Pfunde aus, seltener auf 1/2 oder gar 1/4 Pfd. Letzteres geschieht z. B. nach Leithner[1]) bei den Schmelzhütten der oberungarischen Waldbürgerschaft, wo nachstehende Ausgleichungsdifferenzen gestattet sind:

bei Probenausfällen von unter 5 Pfd. 1/2 Pfd. ausgleichbare Differenz,
„ Proben von 5 Pfd. bis unter 10 „ 1 „ „ „
„ „ „ 10 „ „ „ 20 „ 1 1/2 „ „ „
„ „ „ 20 „ „ „ 40 „ 2 „ „ „
„ „ „ 40 „ und darüber 2 1/2 „ „ „

A. Gaarmachen mit Blei.

Kapellenprobe mit Blei.

1) Auf der Kapelle.

Modificationen.

Dieses Verfahren eignet sich besonders für bleihaltiges Schwarzkupfer und lässt eine rasche, aber nicht genaue Bestimmung des Kupfergehaltes zu, welche indess für manche Zwecke genügt. Die Ausführung der Proben ist bequemer und leichter zu erlernen, als das genauere Gaarmachen mit Borax auf dem Scherben.

Je nach dem Bleigehalte der Schwarzkupfer kommen folgende Modificationen vor:

Bleifreies Kupfer.

a) Bleifreie oder bleiärmere Schwarzkupfer mit Gegenprobe. Das Verfahren bedarf einer Correction (Gegenprobe) wegen Kupferverschlackung, weil das oxydirte Blei nicht nur Sauerstoff an die fremden Bestandtheile im Schwarzkupfer, sondern zuletzt auch an einen Theil Kupfer abgiebt und diesen mit in die Kapelle führt. Man wägt 1.25—2.5 g (25—50 Pfd.) zerkleinertes Schwarzkupfer und zur Gegenprobe

1) Oest. Ztschr. 1856, S. 412.

eine gleiche Menge reines Kupfer (Kupferblechschnitzeln) ab, thut jede Partie in ein Skarnitzel, wägt dann zweimal die 2—$2^1/_2$ fache Menge Kornblei (je nach der Reinheit, namentlich dem Bleigehalte des Schwarzkupfers) ab, thut dasselbe ebenfalls in zwei Skarnitzel und legt dann die vier Skarnitzel so in die Vertiefungen eines kleinen Buckelbleches, dass eine Verwechselung der zusammengehörigen Bestandtheile (Schwarzkupfer und Blei, reines Kupfer und Blei) nicht stattfinden kann, was dadurch noch zu verhüten ist, dass man zu den Skarnitzeln für das Blei anders gefärbtes Briefpapier anwendet, als zu den Kupferabwagen. Sodann werden zwei, im Muffelofen bereits zur Weissgluth gebrachte Kapellen mit an der Vorderseite etwas abgeschliffenem Rande etwa mitten in die Muffel neben einander gestellt und in jede eine Portion Blei gebracht. Man schliesst die Muffel, lässt bei hoher Temperatur das Blei rasch antreiben (zu erkennen am Verschwinden der dunklen Haut vom Blei, Hellwerden und Dampfen der Oberfläche desselben), öffnet die Muffel, setzt Schwarz- und reines Kupfer auf die Kapellen, schliesst die Muffel, lässt wieder antreiben und dann bei geöffneter Muffel und bei einer in deren Mündung gelegten niedrigen Kohle Luft zutreten, welche das Blei oxydirt (das Treiben). Das Bleioxyd giebt dann seinen Sauerstoff an die leichter oxydabeln, das Kupfer verunreinigenden Metalle ab und diese ziehen sich im oxydischen Zustande, mit Bleioxyd verbunden, in die Kapelle. Man lässt unter Steigerung der Temperatur gegen das Ende durch schnelles Schüren, damit die immer strengflüssiger werdende Legirung nicht erstarrt, so lange Luft zutreten, bis die auf der Oberfläche des Kupfers wahrnehmbaren Glätteperlen verschwunden sind, also das Treiben aufgehört hat und der Kapelleninhalt ruhig wird, das Kupfer blickt. In demselben Augenblicke schüttet man zur Verhütung einer Oxydation des Kupfers aus einem langgestielten Löffel Kohlenstaub auf das Korn, nimmt die betreffende Kapelle aus dem Ofen und senkt sie so in Wasser ein, dass der König nicht herausfällt, welcher dann nach dem Ablöschen gereinigt und durch Filtrirpapier von adhärirendem Wasser befreit wird. Blicken beide Könige nicht zu gleicher Zeit, so muss man sich in Acht nehmen, dass beim Aufschütten von Kohlenstaub auf den abgeblickten König ersterer nicht auch zu dem noch treibenden Könige gelangt und reducirend wirkt.

Nach Entfernung der Kapellenmasse und dem Abtrocknen der Könige werden dieselben verwogen und was das reine Kupfer an Gewicht verloren hat, rechnet man dem Gewichte des vom Schwarzkupfer stammenden Kornes zu, indem man — allerdings incorrecter Weise — annimmt, dass bei der Hauptprobe von der zugesetzten Bleimenge ebenso viel Kupfer verschlackt ist als bei der Gegenprobe mit Gaarkupfer. War das Schwarzkupfer bleiisch, so findet noch eine zweite Zurechnung von durch den Bleigehalt verschlacktem Kupfer in der Weise statt, dass man die Differenz zwischen dem Gewichte des angewandten Schwarzkupfers und dem daraus erfolgten Gaarkupferkönig als Blei betrachtet und berechnet, wie viel Kupfer dieses Blei nach dem Ausfalle der Gegenprobe verschlackt haben wird.

Wesentlich zum Gelingen dieser Probe ist eine hinreichend hohe Temperatur; man muss die Muffelmündung sofort auf kurze Zeit zu-

legen, wenn ein eintretendes Dunklerwerden des Kapellenrandes ein Herabgehen der Hitze anzeigt, und rasch schüren. Sollte die zu Anfang auf die Kapelle gesetzte Masse nach einiger Zeit noch nicht eingeschmolzen sein, so findet dieses zuweilen dann gleich statt, wenn man bei ein wenig geöffneter Muffelmündung Luft zutreten lässt.

Bleireiches Kupfer.

b) Bleireiches Kupfer. Erhält man bei vorwaltendem Blei beim Gaarmachen kein Kupferkorn mehr, so fügt man zum Schwarzkupfer (z. B. 1.25 g = 25 Pfd.) eine gleiche Menge Gaarkupfer und treibt beide mit der 3fachen Menge Blei (7.5 g = 150 Pfd.) ab. Die Gegenprobe stellt man mit derselben Menge Blei (7.5 g = 150 Pfd.) und der doppelten Menge des zur Hauptprobe zugesetzten Gaarkupfers (2.5 g = 50 Pfd.) an, rechnet den bei der Gegenprobe entstandenen Kupferverlust (z. B. 0.5 g = 10 Pfd.) dem bei der Hauptprobe erhaltenen Gaarkupfergehalt (z. B. 1 g = 20 Pfd.) zu und zieht davon zuletzt die zugesetzte Kupfermenge (1.25 g = 25 Pfd.) ab, so erhält man den Kupfergehalt im Schwarzkupfer (0.25 g = 5 Pfd.).

Bei kupferhaltigem Blei setzt man 10 g (2 Ctr.) davon mit 2.5 g (1/2 Ctr.) reinem Kupfer auf die eine und 10 g (2 Ctr.) reines Blei mit 2.5 g (1/2 Ctr.) reinem Kupfer auf die andere Kapelle und treibt ab. Erhielt man z. B. von der ersten Kapelle 1.4 g (28 Pfd.), von der anderen 1.9 g (38 Pfd.) Kupfer, so waren in 10 g (2 Ctr.) des kupferhaltigen Bleies 1.9 — 1.4 = 0.5 g (38 — 28 = 10 Pfd.) Kupfer enthalten.

Scherbenprobe mit Blei.

2) Auf dem Scherben.

Zur Müsener Hütte[1]) wird das von 5 g (1 Ctr.) Probirgut (S. 209) erhaltene Schwarzkupfer auf einen mit Glätte ausgeriebenen weissglühenden Gaarscherben gesetzt, 2.5 g (50 Pfd.) Kornblei und auch wohl einige Pfund Borax zugefügt und zur möglichsten Verminderung der Kupferverschlackung die Hitze bei fast ganz geschlossener Muffel bedeutend gesteigert. Sobald das Kupfer in der sich fortwährend vermehrenden bräunlichen Schlacke blickt, kühlt man den Scherben in Wasser ab. Der durch eine Gegenprobe mit Gaarkupfer ermittelte Kupferverlust wird der Hauptprobe zugerechnet. Auf 0.5 g (10 Pfd.) Blei verschlackt sich etwa 0.05 g (1 Pfd.) Kupfer. Das Gaarmachen auf der Kapelle hält man für noch schwieriger wegen minder sicheren Einhaltens des richtigen Hitzgrades.

Im Mansfeld'schen macht man die Schwarzkupferkörner von Rohstein und Concentrationsstein (2.5 g = 1/2 Ctr.) mit Borax und 0.2 bis 0.3 g (4—6 Pfd.) Blei gaar und rechnet auf 0.05 g (1 Pfd.) Blei 0.0125 g (1/4 Pfd.) Kupferverschlackung.

Zu Agordo[2]) werden beim Verschmelzen der Cementkupfer auf Schwarzkupfer 2 Thle. Blei hinzugefügt und das erfolgende bleiische Schwarzkupfer mit Borax auf einer nicht absorbirenden Kapelle von bituminösen Schiefern gaar gemacht. Man rechnet auf 100 g Blei 0.01 g Kupferverlust.

Nennt man das Gewicht des Königs $= p$, das des zugesetzten Bleies $= p^1$, so ist der Verlust $0.1 . 0.01\ p . p^1$ und der wirkliche Kupfergehalt $p + 0.001\ p . p^1$.

---

1) Preuss. Ztschr. 1862, X, 177. 2) Ann. d. min. 1855, VIII, 486.

Scherbenprobe mit Borax.

B. Gaarmachen mit Borax auf dem Scherben. (Spleissen.)

Die Erscheinungen beim Gaarmachen weichen etwas ab, je nachdem beim Schwarzkupferschmelzen als Ansammlungsmittel Antimon, Arsen oder Blei genommen worden. Auch setzt man wohl einige Procent dieser Stoffe, wenn sie in dem Probirgute nicht vorhanden, beim Gaarmachen selbst zu, um das Kupfer leichtschmelziger zu machen oder das Gaaren zu befördern, namentlich Blei bei einem Nickel- und Kobaltgehalte.

Geht der Kupfergehalt des Probirgutes unter 1 Proc. hinunter, so fügt man zu demselben das 3—4fache von dem zu erwartenden Gaarkupfergehalte an Gold, dessen Mehrgewicht dann den Kupfergehalt ergiebt.

Antimonhaltiges Kupfer.

1) Antimonhaltiges Schwarzkupfer. Man bildet in der Muffel durch rings um an die Wände gelegte grosse Kohlen oder besser durch Cokes einen Raum zur Aufnahme von 2—4 Gaarscherben (Taf. VI, Fig. 80), macht diese weissglühend, setzt den Borax in einem Skarnitzel und, wenn er geschmolzen ist, das Schwarzkupfer auf den Scherben, indem man bei 1—2 g (20—40 Pfd.) schweren Schwarzkupferkönigen die gleiche Menge Borax, bei über 40pfündigen nur 2 g (40 Pfd.) Borax und bei weniger als 1 g (20 Pfd) haltigen immer 1 g (20 Pfd.) Borax nimmt. Am besten wiegen die Könige nur 10—12 Pfd. (S. 205). Bei zu viel Borax oder zu tiefem Scherben bedeckt die Schlacke das Korn zu sehr und der Luftzutritt zu demselben wird behindert. Das Boraxglas wird auch wohl ohne Skarnitzel aus einem Löffel rasch in den Scherben geschüttet. Man schmilzt nun den Inhalt der Scherben bei vorgelegter Kohle (Retortenkohle) und geschlossener Muffelmündung möglichst rasch ein, indem man bei Steinkohlenöfen sofort nach dem Schliessen der Muffel schürt, wobei dann die Muffel hellroth bis weiss sein muss. Dauert das Einschmelzen zu lange, so bildet sich eine Oxydhaut und es verschlackt sich leichter Kupfer. Ein schwefelhaltiges Kupfer sprüht beim Aufsetzen. Sobald das Korn eingeschmolzen ist, öffnet man die Muffelmündung und lässt Luft zutreten, worauf das Korn zu treiben beginnt, indem unter Verdampfen von etwas Antimon das Eisen sich in Schuppen abscheidet und in Borax aufgelöst wird, desgleichen auch Antimon als antimonige Säure und antimonsaures Salz. Während dessen ist das Korn oberflächlich trübe und schuppt, wird aber blank, sobald das Eisen u. s. w. entfernt ist, und es dampft dann noch bei gehörigem Luftzutritt ohne Kupferverschlackung Antimon weg. Hat das Dampfen aufgehört und ist das Korn bei richtiger Menge Borax in demselben untergesunken, so nimmt man den Scherben mit einer Backenzange (Taf. VII, Fig. 129) aus dem Ofen, hält ihn vorsichtig auf Wasser, sodass das Wasser nicht direct mit dem flüssigen Könige in Berührung kommt, und zieht ersteren, sobald das Metallkorn erstarrt ist, zur gehörigen Abkühlung mehrere Male durchs Wasser.

Zeigt sich an der Stelle, wo der König im Scherben gelegen hat, eine geringe rothe Färbung von verschlacktem Kupferoxydul, so ist dieses, wenn man die Temperatur hinreichend hoch gehalten hat, ein Kennzeichen für die stattgehabte Abscheidung der fremden Metalle und für die Reinheit des Kornes, und es wird die geringe Kupferverschlackung

durch einen Rückhalt von 0.1—0.2 Proc. Antimon im König aufgewogen. War die Schlacke stärker roth gefärbt, so deutet dieses auf einen grösseren Kupferverlust infolge zu weit fortgesetzten Oxydationsprocesses oder eines Mangels an Eisen (S. 208). Ein guter König lässt sich ziemlich weit ausplatten, ehe er Kantenrisse erhält, und zeigt je nach dem Antimongehalte einen rothen oder etwas graulichen Bruch.

Noch nicht gaares Kupfer kann äusserlich roth sein, hat aber einen grauen Bruch; übergaares Kupfer ist spröde, äusserlich dunkelroth, hat statt eines körnigen einen mehr geflossenen oder bei hoher Uebergaare schuppigen Bruch bei gleichzeitig rother Schlacke. Bei Anwesenheit von Antimon oder Arsen ist der Bruch niemals so schön, wie beim Vorhandensein von Blei. Reines Gaarkupfer hat eine reine Kupferfarbe, gleichförmig körnigen Bruch bei Rosafarbe auf demselben und ist ductil.

Bei einem grösseren Eisengehalte kann es erforderlich werden, wenn sich der Borax damit gesättigt hat und der König nicht mehr gehörig arbeitet, denselben mehrmals zu entschlacken und mit frischem Borax in Berührung zu bringen. Zweckmässig ist es, wie bemerkt, vom Probirgut nur so viel einzuwägen, dass das Gaarkupferkorn nicht über 0.5—0.6 g (10—12 Pfd.) wiegt. Mit zunehmender Grösse desselben muss die Hitze gesteigert werden und es bleibt leichter ein störender Antimongehalt im Gaarkupfer. Bei gut ausgeführten Proben differiren dieselben dann höchstens um $^1/_{10}$ Proc. Man stellt gewöhnlich nur 2 Proben gleichzeitig an; nur sehr geübte Probirer können 4 Proben auf einmal übersehen. Das Auswägen der Könige findet meist auf ganze oder halbe Procente durch alle Gehalte statt. Jedoch hat man auf einzelnen Hütten auch verschiedene Ausgleichdifferenzen je nach dem Kupfergehalt (S. 213). Grössere Silbergehalte müssen berücksichtigt werden.

Arsenhalt. Kupfer.

2) Arsenhaltiges Kupfer. Man behandelt das Probirgut ganz so, wie ein antimonhaltiges, schmilzt bei hoher Temperatur möglichst rasch ein und lässt sich unter Luftzutritt die fremden Bestandtheile oxydiren. Das Arsen raucht theils weg, theils geht dasselbe als arsensaures Eisenoxyd in die Schlacke. So lange noch Eisen vorhanden ist, zeigt sich das Korn oberflächlich trübe, wird aber mit dessen Abscheidung blank und bleibt dies auch während der nun noch folgenden Arsenverflüchtigung, wenn die Temperatur hinreichend hoch ist. Sobald auch das Arsen entfernt ist, blickt das Kupfer nur kurze Zeit mit Regenbogenfarben und erhält, wenn man es nicht rasch herausnimmt und in vorhin angegebener Weise abkühlt, eine Kupferoxydulhaut und wird trübe. Das Blicken ist weniger deutlich, als bei antimonhaltigem Kupfer, indem das Aufhören des Arsendampfes sich weniger markirt als das des Antimonrauches.

Hört der König während der Operation mit Arbeiten auf, so kann dies in Folge der zu sehr gesunkenen Temperatur — wo dann eine Temperaturerhöhung hilft — oder durch eine Uebersättigung des Borax geschehen sein, in welchem letzteren Falle die sonst schwarzgrüne Schlacke oberflächlich tombakbraune glänzende Blättchen von basisch arsensaurem Eisenoxyd zeigt. In solchem Falle muss man den König ausschlacken und mit frischem Borax behandeln, weil durch ein Nachsetzen von Borax auf den alten Scherben die Masse zum völligen Erstarren gebracht werden kann. Wenn es irgend angeht, sucht man

ein mehrmaliges Aufsetzen des Königs auf einen neuen Scherben zu vermeiden, weil dabei wegen bereits stattgehabter Verschlackung des grössten Theiles Eisen mehr Kupferverlust entsteht, als wenn man das Gaaren in einer Tour vollendet. Man fügt deshalb wohl auf den ursprünglichen Scherben Borax nach, aber dann nur ganz im Anfange, wenn die Schlacke völlig flüssig und der König noch nicht blank ist. Hat das Blankwerden einmal stattgefunden, so ist auch selten ein Boraxzusatz nöthig, wenn der Ofen heiss genug gehalten wird. Nur sehr unreine Schwarzkupfer werden in einer Periode nicht gaar. Bei sehr arsenhaltigem Kupfer bricht in starker Hitze eine den König jedesmal hebende Arsenflamme hervor und denselben umgiebt ringsum fortwährend ein blauer Schein von verbrennendem Arsen.

Bleihaltiges Kupfer.

3) Bleihaltiges Schwarzkupfer. Man verfährt im Allgemeinen wie bei antimon- und arsenhaltigem Schwarzkupfer, nur gaart bleihaltiges Schwarzkupfer bei der kräftig oxydirenden Wirkung des gebildeten Bleioxydes unter geringerem Dampfen bei deutlichem Treiben rascher, blickt, ähnlich wie auf der Kapelle, bei grösseren Körnern deutlicher, führt aber immer eine grössere Kupferverschlackung herbei, welche durch erfahrungsmässige Zurechnung (S. 212) ausgeglichen werden muss. Bei kleinen Königen ist aber das Blicken auch nicht deutlich zu gewahren und man nimmt die Probe für gut an, wenn sie nicht mehr dampft.

Die Schlacke von bleiischem Kupfer zeigt am Rande eine grünblaue Färbung, rings um den Kupferkönig herum und unter demselben eine cochenillerothe.

C. Gaarmachen ohne Borax und Blei auf dem Scherben.[1] (Ungarische Spleissprobe.)

Verfahren.

Dieses Verfahren wird für antimonreichere und bleihaltige Schwarzkupferkönige auf ungarischen Werken (z. B. in Schemnitz) in der Weise ausgeführt, dass man den König auf einem weissglühenden ungarischen Gaarscherben mit Fuss (S. 96) in die Muffel einsetzt, bei geschlossener Muffelmündung in hoher Temperatur einschmilzt, die Muffelmündung sodann öffnet, das Register sperrt, den Scherben mittelst des Spleisshakens (S. 96) hebt, neigt und dreht, wobei die aus fremden Metalloxyden, namentlich Bleioxyd erzeugte Schlacke auf dem Scherbenboden haften bleibt, während der König auf eine schlackenfreie Stelle rollt und sich hier bei Wiederholung obiger Manipulationen immer wieder eine neue Schlacke bildet, bis das Rauchen des Königs aufhört und derselbe zum Zeichen der Gaare eine meergrüne Farbe zeigt. Man rückt alsdann den Scherben langsam gegen die Muffelmündung vor, nimmt ihn heraus, sobald das Korn blank wird (blickt), taucht ihn in heisses Wasser und entfernt den König davon, welcher bei kupferrother Farbe sich aushämmern lassen muss, ohne Kantenrisse zu erhalten. Man wägt das Korn, erfährt dabei die Gewichtsdifferenz (Schwärze) gegen das angewandte Schwarzkupfergewicht und ermittelt danach den dem Kupferkönige zu Gute zu rechnenden Kupferverlust, indem man bei bleihaltigen Kupfern auf 10 Proc. Schwärzeverlust (S. 213)

1) B. u. h. Ztg. 1866, Nr. 28; 1868, Nr. 12; 1871, S. 255.

1 Proc., bei antimon- und arsenhaltigen auf 10 Proc. Schwärze 2 Proc. Kupferverlust rechnet. Hätte man z. B. von einem bleihaltigen Schwarzkupferkorn von 0.75 g (15 Pfd.) Gewicht beim Gaarmachen 0.25 g (5 Pfd.) Gaarkupfer erhalten, so beträgt die Schwärze 0.5 g (10 Pfd.), und es sind dann den 0.25 g (5 Pfd.) Gaarkupfer noch 0.10 g (2 Pfd.) als durch Blei verschlacktes Kupfer zuzurechnen. Bei nur eisenhaltigem, von Pb, Sb und As freiem Schwarzkupfer setzt man etwas Borax zu, und wenn es damit nicht schmelzen will, etwas Blei.

D. Gaarmachen vor dem Löthrohre.

Verfahren.

Auf Rothenbacher Hütte im Siegen'schen wird das beim Schwarzmachen erhaltene arsenhaltige Schwarzkupferkorn (S. 209) gewogen, dann zerschlagen, ein Theil davon — 0.05—0.1 g (1—2 Pfd.) — mit Borax auf Kohle in der Reductionsflamme vor dem Löthrohre eingeschmolzen, dann die Oxydationsflamme darauf gerichtet, bis das anfangs oberflächlich von Oxyden trübe Korn blank geworden ist, aber noch Arsen enthält. Dann wird das Korn ohne Borax auf Kohle so lange mit der Reductionsflamme behandelt, bis dasselbe von entweichendem Arsen nicht mehr raucht, dabei aber blank bleibt. Sodann wird das Korn gewogen und sein Gewicht auf das ursprüngliche Schwarzkupferkorn, resp. auf das Kupfererz u. s. w. berechnet. Fängt das Korn bei der letzten Behandlung an unklar zu werden, so deutet dieses auf eine beginnende Oxydation von Arsenkobalt (Co_2As). Soll das Kobalt bestimmt werden, so behandelt man das gewogene Korn mit Borax im Oxydationsfeuer auf Kohle, bis bei blankgehendem Könige sich die Schlacke nicht mehr blau färbt, worauf wieder gewogen und aus der Differenz das Co_2As mit 61.1 Proc. Co gefunden wird. Jetzt kann das Korn noch Kupfer, Nickel und Arsen enthalten, welches letztere man durch anhaltendes Behandeln des Kornes in der Reductionsflamme auf Kohle entfernt, bis dasselbe eine meergrüne Farbe zeigt und hämmerbar wird. Bei dem gewöhnlich geringen Gehalte an Ni_2As lässt sich das Arsen auf diese Weise entfernen, ehe die Oxydation von Kupfer und Nickel eintritt. Man nimmt an, dass bei der Probe so viel Kupfer verloren geht, als der Zuwachs an Nickel ausmacht. Soll das Nickel bestimmt werden, so muss unter Goldzusatz das Ni_2As mit Borax verschlackt werden (s. Nickelprobe). — Ein ähnliches Verfahren hat Kleinschmidt[1]) angegeben.

---

2. Kapitel.

Englische oder cornische Kupferprobe.

Werth der Probe.

95. Allgemeines. Diese dem englischen Kupferhüttenprocesse nachgebildete Probirmethode[2]) giebt ähnliche, meist aber noch grössere Verluste, wie dieser, und mag so zu dessen Controle dienen, eignet

1) B. u. h. Ztg. 1868, S. 24. 2) Mitchell, Manual of practical Assaying 1868, p. 299.

sich aber weniger für den Erzankauf, da die Resultate dieser Probe mit dem Aermerwerden der Erze sich um so mehr von der Wahrheit entfernen. Nach Percy[1]) bringt man auf den Waleser Kupferhütten gegen die cornische Probe 8—9 Proc. Kupfer mehr aus und hat bei letzterer gegen die nasse Probe bei Erzen mit 15—7 Proc. Kupfer 20—24 Proc., und bei Erzen mit 3—$^1/_2$ Proc. Kupfer 40—66 Proc. Proc. Verlust. Nach Moissenet[2]) beträgt dieser Verlust bei 6—7 procentigen Erzen nicht unter 20 Proc. des ganzen Kupfergehaltes und steigt bei ärmeren auf 30—40 Proc. Auch erfordert die cornische Probe nur durch eine andauernde Praxis zu erlangende Uebung, namentlich ein sehr geübtes Auge, gestattet aber die Beurtheilung der Qualität des Kupfers, welche auf den Erzpreis von Einfluss ist.

Probemenge.

Je nach dem ungefähren Metallgehalt, welcher durch eine Vorprobe — gewöhnlich ein Verwaschen in einer gestielten 15 cm weiten und 40 mm hohen Kupferschale, seltener eine Untersuchung vor dem Löthrohre oder auf nassem Wege oder eine Schmelzung auf Stein — oder durch den praktischen Blick erkannt wird, wägt man bei einem Kupfergehalte unter 10 Proc. 400 Grän (S. 130), bei 10—30 Proc. 200 Grän und bei reicheren Substanzen 100 Grän gepulvertes und durch ein Sieb mit 40—60 Löchern pro engl. Linearzoll geschlagenes Probemehl ab.

Modificationen.

Erze mit einem Kupfergehalte unter 30 Proc. werden zur Verminderung der Kupferverluste zuvor auf einen Stein verschmolzen und zwar entweder direct, wenn sie ohne Weiteres einen passend zusammengesetzten Stein geben (Buntkupfererz, Gemenge von Kupferoxyd und Schwefelkupfer) oder bei Schwefelarmuth mit Schwefel oder Schwefel mit Eisen (Schwefelkupfer, Schlacken, oxydische Erze, geröstete antimon- oder arsenhaltige Erze) oder bei Schwefelüberschuss im theilweise abgerösteten Zustande (Kupferkies mit oder ohne Schwefelkies, Zinkblende, Bleiglanz u. s. w.). — Substanzen mit mehr als 30 Proc. Kupfer verschmilzt man nicht auf Rohstein, sondern macht sie entweder gleich gaar (gediegen Kupfer) oder verschmilzt sie auf Schwarzkupfer und zwar im rohen (oxydische und kohlensaure Erze) oder im gerösteten Zustande (Verbindungen des Kupfers mit Schwefel, Antimon oder Arsen).

Fig. 71 auf Taf. VI zeigt die Einrichtung eines cornischen Kupferproben-Laboratoriums (S. 89).

Operationen.

96. Manipulationen. Je nach seiner chemischen Beschaffenheit unterwirft man das Probirgut verschiedenen Operationen.

Rösten.

1) Rösten. Schwefelreiche Erze werden gewöhnlich 10 Min., bei Anwesenheit von Blende, Bleiglanz, Schwefelkies u. s. w. bis $^1/_2$ Stunde bei allmählich steigender Temperatur in einem grösseren mit Röthel ausgestrichenen, im Brennmaterial festgestellten cornischen Tiegel (Taf. VI, Fig. 90a) in einem unbedeckten Windofen (Taf. III, Fig. 35) (von etwa 46 cm Tiefe, 24 cm Breite und 30 cm Länge für 12 Proben) unter stetem Umrühren mit einem Eisenspatel (S. 135) geröstet, bis die blaue Schwefelflamme aufhört und das nicht gesinterte, sandig gewordene

---

1) Percy-Knapp, Metallurgie I, 314. B. u. h. Ztg. 1862, S. 318, 346. 2) B. u. h. Ztg. 1859, S. 127. Ann. d. min., Vol. 13, p. 183.

Röstgut äusserlich braunroth und innerlich schwarz erscheint. Die Tiegel werden mit einer Backenzange (Taf. VII, Fig. 130 d) gefasst und wohl zur Abkühlung in einen Eisenring gesetzt.

Zuweilen röstet man das Erz gar nicht und entfernt beim Rohschmelzen den Schwefelgehalt theilweise durch einen Salpeterzusatz. Es erfordern z. B. 100 Grain[1]) Kupferkies 75 Grains Salpeter, um einen Stein mit 50 Proc. Kupfer zu geben, 100 Schwefelkies 180 Grains Salpeter.

Bei Anwesenheit von Antimon und Arsen röstet man scharf ab, zuletzt unter Zusatz von Cokes- oder Anthracitpulver. Fehlt es dann im Röstgute an Eisen und Schwefel, so giebt man passende Zuschläge davon. Ein unangenehmer Bestandtheil ist Bleiglanz, indem selbst bei länger fortgesetzter Röstung, wobei leicht Sinterung eintritt, das Blei beim demnächstigen Schmelzen weniger in die Schlacke als in den Stein geht. Durch Zusatz von etwas Eisen beim Rohschmelzen lässt sich kupferhaltiges Blei ausscheiden; es muss aber hinreichend Schwefeleisen in der Probe sein.

Rohstein-Schmelzen.

2) Schmelzen auf Rohstein. Zur Verschlackung der Erden und der beim Rösten gebildeten fremden Metalloxyde, sowie zur Ansammlung des Kupfers in einem Steine mit 40—60, durchschnittlich 50 Proc. Kupfer mengt man das Röstgut in dem Tiegel, worin die Röstung geschah, mit 200—250 Grains trockenem Borax, 200 Gr. Aetzkalk, 200 Gr. Flussspath, 150 Gr. Glas und etwa 50—100 Gr. Quarz, letztere beiden zum Schutze der Tiegel gegen Corrosion, namentlich wenn viel Schwefelkies vorhanden war und stärker geröstet werden musste. Oben auf kommt eine Kochsalzdecke. Gewöhnlich misst man die Reagentien nur in einem etwa 34 mm weiten, flachen Löffel und nimmt dann $1^1/_4$ Löffel Borax, 1 Löffel Flussspath, 1 Löffel Aetzkalk, $^1/_2$ Löffel Glas und $^1/_4$ Löffel Quarz. Zum Schmelzen von 4 Proben dienen etwas engere Oefen als beim Rösten, z. B. von 46 cm Tiefe, 20 cm Breite und 25 cm Länge. Man lässt die mit einer rostartig durchbrochenen Schaufel aufgegebenen, bis nahe an den Fuchs reichenden Cokes vollständig durchglühen, erzeugt durch Wegnehmen einzelner Stücke davon Löcher zur Aufnahme des Tiegels, wirft auf deren Sohle ein Stück kalten Coke, setzt den Tiegel darauf und umgiebt ihn ebenfalls mit kalten Cokes, wenn die Erze vorher geröstet waren. Wollte man die Tiegel bei solchem Erze gleich in die volle Gluth bringen, so würden sie leicht reissen. Ist bei bedecktem Windofen die Masse nach etwa 20 Min. in Fluss gekommen, so fügt man zur besseren Ansammlung der Steintheilchen aus einer gestielten Mengkapsel (Taf. VI, Fig. 126 b) noch etwas Fluss hinzu, bestehend aus 1 Löffel voll Kalk, 1 Löffel voll eines Gemenges von 2 Thln. Flussspath und $1^1/_2$ Thln. Borax und nach Bedürfniss Salpeter oder schwefelhaltige Substanzen, um einen weder zu kupferreichen, noch zu kupferarmen Stein zu erhalten, welcher in beiden Fällen schlechter röstet. Zu arme, also schwefelreiche Beschickungen erhalten einen Salpeterzusatz (etwa $^1/_2$ Löffel voll), zu schwefelarme (z. B. oxydische oder zu stark geröstete Erze) Schwefelkies oder ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel oder Weinstein

---

1) Ueber englisches Probirgewicht s. S. 130.

und Schwefel. Man erkennt vor dem Zusatze des Flusses einen Schwefelüberschuss an dem lebhaften Blasenwerfen in der Mitte der geschmolzenen Masse, einen Mangel an Schwefel an der auf der Schmelze erscheinenden azurblauen Flamme, welche wahrscheinlich dadurch entsteht, dass Kupfer, statt sich zu schwefeln, verschlackt wird und mit dem Chlor des Kochsalzes jene Flamme bildet.

Bei zu armen Königen setzt man je nach dem Schwefelgehalte 3—9 dwts. (S. 130) Salpeter hinzu; bei zu reichen Königen wählt man, wobei die Erfahrung das richtige Verhältniss an die Hand geben muss, eine der folgenden Compositionen: 3 dwts. Salpeter, 1 dwt. Weinstein; desgl. 3 und 2 – 2½; desgl. 3 und 2 und 1 dwt. Schwefel; desgl. 3, 2 und 2; desgl. 3, 2½ und 2½. Bei zu schneller Schmelzung wirkt wegen zu frühen Niedersinkens des Königs der Salpeter unvollständig ein.

Die gehörig geschmolzene Masse wird in eine eiserne Giessform (Taf. VII, Fig. 133) gethan, diese im Wasser abgekühlt, umgekippt, die Schmelze unterwärts in Wasser abgekühlt und der König vorsichtig entschlackt, wobei eine gute Schlacke beim losen Drücken in eckige Fragmente zerbricht, sich leicht vom Könige trennen lässt und beim Zerklopfen keine eingeschlossenen Steintheilchen zeigt. Bei Mangel an Flussspath oder Kalk entsteht eine glasige, stark an dem Könige anhaftende, bei einem Uebermaasse davon eine dickflüssige, den Tiegel stark angreifende Schlacke. Unreine, kupferhaltige Schlacken werden nochmals mit Schwefel oder Schwefelkies umgeschmolzen. Bei 40—60, durchschnittlich 50 Proc. Kupfergehalt ist der König bronzefarbig, glänzend, oberflächlich convex, rissig und spaltig, leicht zu zerbrechen und zu pulvern. Mit abnehmendem Kupfergehalte wird derselbe messinggelb bis eisengrau, matt, äusserlich rauh, oberflächlich mehr flach und zuweilen blasig, härter und schwieriger zu zerkleinern. Zu reiche Könige sind mehr rund, äusserlich sehr glatt und blank bei halbmetallischem Glanze und dunkler Farbe, auf dem Bruche muschlig, dicht und stark stahlblau, sie sind härter und bei ihrem grösseren Gehalte an Schwefelkupfer sintern sie beim Rösten leicht. Die bezeichneten Eigenschaften werden durch einen Gehalt an Blei, Zink, Antimon, Arsen u. s. w. verändert. Zur Beurtheilung der Könige muss der frische Bruch des völlig erkalteten Kornes betrachtet werden oder man lässt den König so weit erkalten, dass er keine Anlauffarben mehr bekommt, und thut einen Tropfen Wasser darauf, worauf er leicht zu zerbrechen ist.

Zum Halten der Könige, Schlacken u. s. w. dient eine stählerne oder kupferne Zange (Taf. VI, Fig. 123a).

Hat man mehrere Könige, so legt man jeden in einen kleineren, zu seiner demnächstigen Schmelzung bestimmten Tiegel (Taf. VI, Fig. 90b), numerirt die Tiegel mit Röthel und versieht jeden derselben äusserlich noch mit zweierlei Zeichen oben und unten. Das eine Zeichen soll den nach dem Aussehen des Königs taxirten Kupfergehalt desselben angeben, um danach beim nachfolgenden Steinschmelzen die zu nehmende Salpetermenge zu normiren, und bedient man sich dazu nachstehender Symbole mit darunter gesetztem, dadurch bezeichnetem Kupfergehalte:

½	‖–	‖	12	13.	
45—50	50—55	55—60	60—62	62—65	Proc.

Das zweite Symbol bezeichnet die taxirte Grösse des Steines und, da diese von dem Kupfergehalte des Erzes wesentlich abhängt, zugleich auch den muthmaasslichen Kupfergehalt des Erzes, um danach demnächst beim Steinschmelzen die anzuwendende Weinsteinmenge abschätzen zu können, welche mit der Grösse des Steines wächst. Nachstehende Symbole mit den sie bezeichnenden procentalen Kupfererzgehalten darunter sind üblich:

Ш	III	ПІ	⊥⊥	II	ТІ	⊥	I	T
1—3	3—5	5—7	7—9	9—12	12—15	15—18	20	über 20 Proc.

Danach bezeichnet z. B.

2 ‖⊢
  |

das Erz Nr. 2 mit 50—55 Proc. Kupfer im Steine und 20 Proc. Kupfer im Erze. Bei einem Antimon- und Arsengehalte macht man den Stein möglichst reich, z. B. 65procentig.

Gerade die Taxation dieser Gehalte nach dem Augenmaasse erfordert eine bedeutende Uebung.

Rohsteinröstung. 3) Rösten des Rohsteines. Die Rohsteinkönige werden in einem messingenen Mörser mit Schliessdeckel und oberhalb desselben um das Pistill gelegten Handtuche zur Verhütung des Stäubens feingestossen und entweder im Tiegel im Windofen geröstet, indem man zu Anfang fortwährend 15—20 Min. lang rührt, dann seltener rührt und die Röstung $\frac{1}{2}$—1 Stunde fortsetzt; oder man vertheilt das Steinpulver auf mehrere Röstscherben und röstet unter der Muffel unter wiederholtem Aufreiben und Einmengen von jedesmal etwa 20 Grains Anthracitpulver. Qualmen die Proben nicht mehr, so giebt man zur Zerlegung der schwefelsauren Salze noch eine Hitze oder mengt besser kohlensaures Ammoniak ein.

Schwarzmachen. 4) Schwarzkupferschmelzen. Man mengt den gerösteten Stein im Röstgefässe mit 50—150 Grains Soda, 50—150 Gr. Weinstein (oder 15—20 Gr. Kohlenpulver) und 20—30 Gr. Borax oder mit 50—200 Gr. Weinstein, 10—50 Gr. Salpeter und 20—30 Gr. Borax oder am häufigsten mit $\frac{1}{4}$ Löffel Salpeter, $\frac{1}{8}$—$\frac{1}{2}$ Löffel Borax und 2 Löffel Weinstein und giebt eine Decke von feingeriebenem Kochsalze, wozu man nach 10 Min., wenn Alles in Fluss ist, noch etwas weissen Fluss hinzufügt, falls die Schlacke sehr unruhig fliesst, was ein Beweis von einer grösseren Menge Unreinigkeiten, namentlich von Eisen ist.

Man giesst in einen Einguss aus, kühlt wie vorhin ab, entschlackt nach dem Erkalten die Masse und hebt die Schlacke zum Umschmelzen auf. Es entstehen leicht kupferhaltige Schlacken bei Mangel an Kohle, zu viel Borax, zu niedriger oder zu hoher Schmelztemperatur, oder wenn das Kupfer längere Zeit flüssig geblieben ist und sich dabei oxydirt hat.

Oxydirten und gesäuerten Erzen und Producten setzt man ausser obigen Zuschlägen noch 20—30 Grains Kalk und Eisenoxyd zu, wenn diese Körper im Probirgute fehlen, wo sich dann der oberflächlich glatte und meist convexe, auf dem Bruche feinkörnige, matte,

grauliche bis kupferrothe König gut von der Schlacke trennen lässt. Fremde Metalle verändern die Farbe in ein helleres Grau und machen den König bald weicher (Blei), bald härter (Eisen, Antimon, Arsen, Zinn). Bei unvollständiger Röstung ist der zu verwerfende König mit einer dunklen Steinschicht überdeckt. Ein Bleigehalt vermehrt die Kupferverschlackung.

Schwarzkupfer-Waschen.

5) Waschen des Schwarzkupfers. Zur theilweisen Entfernung fremder Substanzen durch Verschlackung thut man den König nebst 1 Löffel voll weissem Fluss und 1 Löffel voll feingeriebenem Kochsalz (zu grobes erzeugt ein Spritzen) in eine gestielte Mengkapsel und aus dieser in den starkglühenden Schwarzkupfer-Schmelztiegel, giesst die gut geschmolzene Masse nach 5—8 Min., wenn Tiegel und Schlacke gleiche Farbe haben, in einen Einguss, kippt diesen nach einigem Erkalten um, kühlt die Masse unterwärts in Wasser und entschlackt.

Der weisse Fluss (S. 153) wird auf die Weise bereitet, dass man 2 Vol. Weinstein in kleinen Stücken und 3 Vol. Salpeter in Krystallen (nicht gepulvert, weil sonst die Reaction zu stark wird) in einen Eisentopf thut, ein dickes glühendes Eisen einhält und umrührt, dann nach dem Erkalten feinreibt.

Gaarschmelzen.

6) Gaarschmelzen des Schwarzkupfers. Man schmilzt den gewaschenen König in dem stark rothglühenden Tiegel vom Waschen rasch ein und fügt, sobald die mit einer Oxydhaut überzogene Masse blank geworden und sich Augen zeigen, in die Mengkapsel hinter einander gethan $^1/_2$ Löffel voll weissen Fluss und 1 Löffel voll trockenes feines Kochsalz hinzu, welches letztere theils eine zu rapide gaarende Wirkung des weissen Flusses vermindert, theils die Verflüchtigung von Antimon, Arsen u. s. w. befördert, während der Salpetergehalt im weissen Flusse die Oxydation der fremden Beimengungen veranlasst. Je nach der Reinheit des Schwarzkupfers stimmt man die oxydirende Wirkung durch mehr Zusatz von Salpeter oder Weinstein bei Darstellung des weissen Flusses.

Hat der Tiegel die gehörige Hitze, so lässt man den Ofen theilweise offen, um Luft zutreten zu lassen und den König zu beobachten; bei mangelnder Hitze wird der Ofen anfangs geschlossen. Zeigt sich nicht alsbald eine meergrüne, die Reinheit des Kupfers bekundende Farbe, so fügt man nach 3—4 Min. dieselbe Menge weissen Fluss und Kochsalz wie oben nach, verschliesst den Ofen und giesst den Inhalt des Tiegels nach 8—10 Min. vom Anfange des Processes in einen mit Oel, Graphit oder Holzkohlentheer ausgestrichenen Einguss, kippt diesen nach einigem Erkalten um, löscht die herausgefallene Schmelze unterhalb in Wasser ab und entschlackt. Geübte Probirer sehen zwar schon beim Ausgiessen der Masse an der Trübigkeit oder Klarheit, wie der König ungefähr beschaffen ist, man muss aber immer noch nach seiner Aussenbeschaffenheit beurtheilen, ob der König gaar, übergaar oder noch roh. Ein gaarer König ist mehr oder weniger flach, oberflächlich orangeroth, weich, hämmerbar und zähe bei zartseidenglänzendem Bruche, welchen man dadurch hervorbringt, dass man den König mit einem Meisel einkerbt und dann im Schraubstocke zerbricht.

Vertiefungen auf der Oberfläche des Königs, ein körniger purpurrother Bruch und rosen- oder carminrother Ueberzug bei sehr rother, stark am König anhängender Schlacke deuten auf Uebergaare, also auf einen zu scharfen, salpeterreichen Fluss oder zu lange Oxydation zu Anfang vor Hinzufügung des Raffinirflusses. Bei noch nicht hinreichender Gaare zeigt der König keine reine Kupferfarbe und muss noch ein oder mehrere Male gefeint werden. Besonders Zink verzögert das Blankwerden nach dem Einschmelzen und ein Nickel-, Kobalt-, Zinn- und Antimongehalt lässt sich nur durch einen geringen Bleizusatz entfernen, welcher aber stets Kupfer verschlackt.

Schlackenschmelzen.

7) Schlackenschmelzen. Die Gaar- und Schwarzkupferschlacken werden mit 50—100 Grains Weinstein und 5—10 Grains Kohlenpulver oder mit 50 Grains Soda, 50—100 Grains Weinstein und 5—10 Grains Kohle oder meist nur mit etwas Weinstein allein aus der gestielten Mengkapsel in den noch vom Gaarschmelzen her stark glühenden Tiegel geschüttet und 10—15 Min. lang geschmolzen. Den erfolgenden König von 1—5 Grains Gewicht macht man nöthigenfalls gaar.

3. Capitel.

Probeschmelzen im Grossen.

Anwendbarkeit.

97. Allgemeines. Wo bei armen Erzen, z. B. Kupferschiefern, das richtige Nehmen einer Durchschnittsprobe Schwierigkeiten macht, hat man wohl ein Probeschmelzen im Grossen ausgeführt, so früher im Mansfeld'schen.

Verfahren.

Man suchte von jedem Fuder à 60 Ctr. nach der Hütte gefahrener Schiefer einige Stücke aus, sammelte dieselben bis zu 1—4 Fuder an, röstete und verschmolz sie mit 4—6 Ctrn. Flussspath pro Fuder in einem kleinen Schachtofen. Bei Sanderzproben setzte man erst eine Schieferprobe durch, dann Schiefer- und Sanderz zusammen und berechnete aus der Differenz den Gehalt an Rohstein. 1 Fuder Sanderze wurde mit $17^1/_2$ Ctrn. Flussspath, 20 Ctrn. Rohschlacken und 3 Ctrn. Kalkstein beschickt. Der erfolgende Rohstein wurde sorgfältig gereinigt, gewogen, in kleine Stücke zerschlagen und nach der schwedischen Probe (S. 234) probirt. Statt dieses variable Resultate gebenden Verfahrens nimmt man neuerdings auf die auf S. 261 angegebene zuverlässige Weise Durchschnittsproben und bestimmt den Kupfergehalt genauer auf elektrolytischem Wege (S. 240) direct in den Schiefern.

II. Abschnitt.

Nasse Proben.

Praktische Methoden.

98. Allgemeines. Von der vorhandenen grossen Anzahl hierher gehöriger Proben empfehlen sich für dokimastische Zwecke wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit von den gewichtsanalytischen Proben die modificirte schwedische, die galvanische, die Rhodanür- und Kupfersulfürprobe, von den volumetrischen hauptsächlich die Cyankalium- und Pelouze'sche Probe, dann auch die Fleitmann'sche und Weil'sche Probe, und von den colorimetrischen die Heine'sche und Jacquelin'sche Probe.

Auswahl d. Proben.

Die Auswahl der einen oder anderen Methode richtet sich theils nach dem Kupfergehalte des Probirgutes (Heine'sche Probe z. B. für die kupferärmsten Substanzen), theils nach den zur Disposition stehenden Geräthschaften und Reagentien, theils und hauptsächlich nach der Anwesenheit gewisser Substanzen im Probirgute, welche mehr oder weniger auf die Genauigkeit des Resultates influiren. Ein Antimon- und Arsengehalt schadet z. B. nicht immer bei der Cyankalium-, Pelouze'schen und Heine'schen Probe, macht aber die schwedische und theilweise die Kupfersulfürprobe umständlicher. Durch Rösten und ein passendes Verfahren beim Auflösen u. s. w. (S. 36, 227, 248, 257) lassen sich die angeführten Stoffe theilweise beseitigen. Nickel und Kobalt, in Ammoniak resp. mit blauer und rother Farbe auflöslich, beeinträchtigen besonders das Resultat derjenigen Proben, bei welchen eine Reaction auf in Ammoniak mit blauer Farbe gelöstes Kupferoxyd ausgeübt werden soll (Cyankalium-, Pelouze'sche und colorimetrische Probe), in welchem Falle man das Kupfer aus der ursprünglichen sauren Lösung durch Ausfällen mit Eisen, Schwefelwasserstoffgas oder unterschwefligsaurem Natron von jenen Stoffen abscheidet und behufs der weiteren Probe den kupferreichen Niederschlag in Säure wieder auflöst. Zink schadet besonders bei der Cyankaliumprobe, sowie ein Ueberschuss von Eisen bei allen mit Ammoniak zu behandelnden Proben (Cyankalium-, Pelouze'sche und colorimetrische Proben), indem der voluminöse Niederschlag von Eisenoxydhydrat leicht Kupfer zurückhält.[1]) Man trennt dann zuvor das Kupfer vom Zink und auch vom Eisen ähnlich wie vom Nickel und Kobalt oder durch wiederholtes Auflösen des voluminösen Eisenniederschlages und Fällen mit Ammoniak. Die Trennung des Kupfers vom Zink aus salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gelingt nach Larsen[2]) vollständig, wenn man beim Auswaschen des abfiltrirten Schwefelkupfers mit Schwefelwasserstoffwasser demselben Salzsäure von 1.05 spec. Gew. zusetzt, wo dann von ersterem kein Zink geschwefelt ausgefällt werden kann, welches sich in der noch im Niederschlage oder im Filtrirpapiere vorhandenen Zinklösung befindet. Auch durch ein passendes Verfahren beim Auflösen des Probirgutes (S. 36) kann man auf die theilweise Entfernung des Eisens hinwirken.

1) Bgwfd. 17, 409. B. u. h. Ztg. 1869, S. 302. 2) Dingl. 229, 302; 239, 239.

1. Capitel.

Gewichtsanalytische Proben.

Werth der Proben.

99. Allgemeines. Von den hierher gehörigen Proben sind diejenigen, bei welchen das Kupfer im metallischen Zustande erfolgt (galvanische und schwedische Probe), einfacher und bequemer auszuführen, also für dokimastische Zwecke geeigneter, als die Abscheidung des Kupfers in Verbindungen (Sulfür- und Rhodanürprobe). Einer allgemeineren Anwendung bei grosser Genauigkeit sowohl für arme als reiche Substanzen ist die galvanische Probe fähig, indem die Begleiter des Kupfers grösstentheils entweder gar nicht, oder später oder früher als dieses ausgefällt werden; alle anderen Proben erfordern weit mehr die Abwesenheit gewisser fremder Metalle, um genaue Resultate zu geben oder doch hinreichend einfach zu bleiben. Die schwedische Probe lässt einfachere Geräthschaften zu und verläuft schneller als die galvanische, ist aber bei geringen Kupfermengen minder genau, sonst in vielen Fällen genau genug. Wegen grosser Genauigkeit dient die umständlichere Sulfürprobe öfters als Controlprobe.

Theorie.

100. Modificirte schwedische Kupferprobe. Dieselbe beruht auf der längst bekannten Thatsache, dass Kupfer aus schwefel- und salzsaurer Lösung vollständig, aber unvollständig aus salpetersaurer Lösung durch Eisen metallisch ausgefällt wird. Die Uebelstände (Zeitverlust, Bildung basischer Salze u. s. w.), welche mit dem früher üblichen Verfahren[1]) bei Ausführung dieser Probe verbunden waren, sind durch passende Abänderung desselben von dem Verfasser[2]) grossentheils beseitigt und hat das so modificirte Verfahren auf verschiedenen Hütten (Oberharz, Unterharz, Agordo, Mansfeld[3]), Schweden) für antimon- und arsenfreie oder -arme kiesige Erze, Leche, Schwarzkupfer, Grubencementwässer u. s. w. Eingang gefunden, ist auch sonst empfohlen worden, z. B. von v. Hubert[4]), Streng[5]), Storer[6]), Field[7]) u. A. Statt Eisens verwendet man zur Fällung auch Zink, und ist von Classen hierfür noch das reinere Cadmium[8]) in Form gegossener Stangen, nicht als Blech, welches leicht zerbröckelt, empfohlen.

Einfluss anderer Metalle.

Ohne Einfluss auf das Proberesultat sind Eisen, Mangan und Zink, weil sie überall nicht von Eisen oder Zink gefällt werden, während dagegen Antimon, Arsen, Blei, Wismuth, Quecksilber und Silber, als durch die genannten Metalle fällbar, vorher beseitigt werden müssen. — Nickel und Kobalt werden selbst in der Kochhitze von Eisen gar nicht oder nur spurenweise niedergeschlagen. Nach Anderen sollen diese Metalle zum geringen Theil in Folge des durch Contact von Kupfer und Eisen entstandenen galvanischen Stromes in der Hitze, nicht in der Kälte präcipitirt werden, so

1) Bgwfd. 1, 409; 2, 305; 7, 18. 2) B. u. h. Ztg. 1854, S. 35; 1855, S. 33; 1869, S. 12. 3) Ebend. 1865, S. 153; 1869, S. 44. 4) Oest. Ztschr. 1854, S. 225. B. u. h. Ztg. 1855, S. 37. 5) Pogg. Ann. 94, 506. 6) B. u. h. Ztg. 1860, S. 484. 7) Ebend. 1861, S. 167. 8) Erdm. J. f. prakt. Chem. 96, 259.

auch durch Winkler's Eisenpulver (S. 164). Zink fällt Nickel und Kobalt. — Quecksilber, in manchen Fahlerzen vorhanden, wird durch Eisen und Zink gefällt und erfordert zu seiner Entfernung ein Glühen des erhaltenen Cementkupfers auf einem Röstscherben, wobei letzteres als Oxyd (mit 79.88 Proc. Kupfer) bestimmt wird. — Blei, durch Eisen und Zink fällbar, schadet nicht, weil dasselbe beim Auflösen in Schwefelsäure im Rückstande bleibt und nur spurenweise in Lösung geht. — Wismuth, welches durch Eisen und Zink gefällt wird, lässt sich nur umständlich abscheiden, z. B. durch Verdünnen der salpetersauren oder besser salzsauren Lösung mit viel Wasser, Abfiltriren des basischen Wismuthsalzes, Eindampfen der Lösung, und zwar der salpetersauren mit Schwefelsäure u. s. w.; oder man setzt zur kupfer- und wismuthhaltigen Lösung kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss, filtrirt das Wismuthcarbonat ab, übersättigt das Filtrat mit Schwefelsäure und fällt das Kupfer durch Eisen oder Zink aus. — Zinn und Antimon, beide durch Eisen und Zink präcipitirbar, werden dadurch beseitigt, dass man das Probirgut durch Salpetersäure zersetzt, filtrirt und das von Antimon und Zinn befreite Filtrat mit Schwefelsäure eindampft oder die Substanz mit mässig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, dann Salpetersäure zusetzt, bis nahe zum Kochen erhitzt, bei Schwefelmetallen nöthigenfalls noch einige Tropfen rauchender Salpetersäure hinzufügt, bis zum Aufhören des Rauchens zur Trockne dampft, in heissem Wasser löst, filtrirt, die Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure eindampft u. s. w. Arsen- und antimonsaure Salze werden von verdünnter Schwefelsäure in der Kälte nur langsam, beim Erwärmen aber rasch zerlegt unter Bildung von schwefelsauren Salzen und freier Arsensäure und Antimonsäurehydrat, welch letzteres sich zum Theil unlöslich abscheidet. Dampft man mit Schwefelsäure zur Trockne und behandelt die Masse mit Wasser, so bleibt das Antimon grösstentheils als basisch schwefelsaures Antimonoxyd zurück. Antimon lässt sich auch beseitigen durch Schmelzen der Substanz mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali im Silbertiegel, Auslaugen des Kaliantimoniates, Auflösen des Rückstandes in Königswasser und Eindampfen mit Schwefelsäure. — Arsen, durch Eisen und Zink fällbar, wird entweder durch Schmelzen des Erzes mit Potasche und Salpeter (S. 39) und Auslaugen der Schmelze mit Wasser entfernt und der Rückstand dann in Säure gelöst, oder es erfordert zu seiner Abscheidung ein Auflösen der Substanz in Königswasser, Neutralisiren der Lösung und etwa halbstündige Digestion derselben mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, worin sich die Schwefelmetalle des Arsens, sowie auch, wenn sie gleichzeitig vorhanden, die des Antimons, Zinnes und Goldes lösen. Man filtrirt, nachdem kurze Zeit aufgekocht, die unlöslichen Schwefelmetalle, darunter Schwefelkupfer ab, wäscht einigemale mit kaltem, etwas Schwefelnatrium enthaltendem Wasser aus, verschliesst die Spitze des Trichters und giesst auf dessen Rand oberhalb seines Inhaltes heisses Königswasser, wo sich dann die Schwefelmetalle vom Filter ablösen, nach dessen Durchstossung in ein Digerirglas gespritzt und jetzt wie eine arsenfreie Probe auf die unten angegebene Weise behandelt werden. Hat man einen Schwefelwasserstoffapparat zur Hand, so kann man auch die antimon- oder arsenhaltige Lösung mit Ammoniak übersättigen und Schwefel-

wasserstoff einleiten, wo sich dann die gebildeten Schwefelmetalle des Antimons, Arsens, Goldes und Zinnes im gleichzeitig entstandenen Schwefelammonium auflösen. Man filtrirt und verfährt weiter, wie eben angegeben. Storer empfiehlt, das Arsen mit dem Kupfer niederzuschlagen und durch Glühen in Wasserstoff ersteres zu entfernen. Auch röstet man wohl antimon- und arsenhaltige Substanzen ab und verfährt mit dem Röstgute wie gewöhnlich (z. B. mit Fahlerzen auf Rothenbacher Hütte). — Silber bleibt beim Lösen als Chlorsilber im Rückstande. — Einen Bitumengehalt der Erze z. B. in Kupferschiefern, welcher das Auflösen erschwert, entfernt man durch Glühen der Substanz auf einem Röstscherben in der Muffel bei Luftzutritt.

Zuweilen verbindet man die schwedische Probe mit einer volumetrischen in der Weise, dass man das Kupfer durch Eisen oder Zink fällt und, wenn es unrein (schwarz) erscheint, durch die Titrirproben von Parkes, Fleitmann u. s. w. seinen wirklichen Kupfergehalt bestimmt. Von den Methoden zum Lösen von Erzen, namentlich geschwefelten, war S. 38 die Rede. Es bedarf zur Ausfällung des Kupfers durch Eisen oder Zink einer schwefel- oder salzsauren Lösung, während eine salpetersaure zu vermeiden ist, da sich das gefällte Kupfer in der Säure immer wieder mehr oder weniger löst. Da viele Schwefelmetalle durch Salzsäure nicht oder nicht vollständig aufgeschlossen werden, so zersetzt man sie am besten durch Königswasser und treibt die Salpetersäure durch Eindampfen der Lösung mit Schwefelsäure aus. Zur Erzielung hinreichend genauer Resultate verlangt die sonst einfache und wenig Gefässe erfordernde Probe einige Uebung und Aufmerksamkeit. Die Ausfällung des Kupfers muss bei einer gewissen Temperatur geschehen, weil sich bei zu hoher oder zu niedriger Temperatur das Kupfer zu fest am Eisen ansetzt; ein grosser Ueberschuss von Säure löst zu viel Eisen und macht die Fällung zu stürmisch, bei zu wenig Säure mengt sich dem Kupfer leicht basisches Eisensalz bei; das Volum der Flüssigkeit darf nicht zu gross und nicht zu klein sein; nach dem Ausfällen muss das Kupfer möglichst rasch dem Einflusse der sauren Flüssigkeit entzogen werden, indem sich sonst bei Luftzutritt wieder etwas davon löst, u. A.

Manipulationen.

1) Fällen mit Eisen. 0.25—5 g ($^1/_2$—1 Probirctr.) des möglichst fein geriebenen, nöthigenfalls bei Anwesenheit schädlicher Metalle in vorhinniger Weise vorbereiteten, Probirgutes werden in einem schräg gelegten Bauchkolben (Fig. 41, S. 109) im Sandbade durch Königswasser zersetzt, etwas bleifreie Schwefelsäure vorsichtig hinzugefügt und damit zur Trockne oder nur so weit eingedampft, bis alle Salpetersäure vollständig ausgetrieben ist und weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Die erkaltete Masse weicht man in heissem Wasser auf oder kocht sie mit Wasser kurze Zeit, nachdem nöthigenfalls, wenn sie ganz trocken war, einige Tropfen Schwefelsäure zur Lösung etwa entstandener basischer Kupfersalze hinzugefügt. Man filtrirt in einen geradwandigen Kolben (Fig. 40, S. 109), wäscht den Rückstand bis zum Verschwinden der sauren Reaction des Waschwassers, oder bis ein Tröpfchen auf blankem Eisenbleche keine Röthung mehr hervorbringt, mit heissem Wasser aus und kann im Rückstande nach dem

Trocknen durch Schmelzen mit Potasche, Mehl und Eisen einen Bleigehalt bestimmen (S. 190). Man untersucht den Rückstand auch wohl auf einen Kupferrückhalt durch Erhitzen mit Salpetersäure, Filtriren und Zusatz von überschüssigem Ammoniak, ob eine blaue Färbung entsteht oder nicht.

Zu dem etwas sauren, nicht zu concentrirten Filtrate in dem mit einem Trichter in seiner Mündung zu versehenden Kolben fügt man 2 oder 3 etwa 30—30 mm lange und 3 mm dicke Eisendrahtstifte und erwärmt die dieselben bedeckende Flüssigkeit bis zur lebhaften Wasserstoffgasentwickelung gelinde, wo sich dann das Kupfer schwammförmig auf dem Eisen niederschlägt. Bei zu concentrirter und nicht hinreichend saurer Lösung setzt sich das Kupfer zu fest am Eisen an. Ist nach 10—15 Min. oder mehr die blaue Färbung der Flüssigkeit verschwunden und zeigt sich — welche Probe nie zu unterlassen ist, weil selbst bei ganz farbloser Flüssigkeit dieselbe noch Kupferoxydul enthalten kann — an einem eingetauchten angespitzten Eisendrahte kein rother Kupferanflug mehr oder giebt ein herausgenommener Tropfen mit Schwefelwasserstoffwasser auf Porzellan keine Färbung mehr, so decantirt man die saure Flüssigkeit möglichst vollständig von Eisendraht und Kupfer in ein grosses Becherglas, füllt den Kolben mit kaltem Wasser, um die Bildung basischer Eisensalze thunlichst zu vermeiden, decantirt, wiederholt diese Operation noch 2—3 mal mit kochendem Wasser und füllt den Kolben ganz mit kaltem Wasser, worauf man auf die Kolbenmündung eine flache Porzellanschale (Tassenschale) hält, den Kolben umkippt, das Eisen nebst Kupfer in die Schale gelangen lässt und dann den Kolben, nachdem sich alles Kupfer abgesetzt hat, seitwärts bei etwas geneigter Schale rasch abzieht. Man reibt mit den Fingern das noch an den Eisendrähten haftende Kupfer fort, spült letztere im Wasser der Schale ab und entfernt sie, worauf man die Flüssigkeit vorsichtig möglichst vollständig vom Kupfer decantirt, wobei vom Eisen herrührende Kohlenstofftheilchen meist mit fortgehen. Die Schale wird zum Trocknen ihres mit wenig absolutem Alkohol übergossenen Inhaltes so vorsichtig auf einem Sandbade, im Stubenofen u. s. w. (am besten im Wasserbade) erhitzt, dass sich das Kupfer nicht oxydirt (schwärzt), dieses bei staubiger Beschaffenheit mittelst eines Borstenpinsels aus dem Porzellangefässe ins Wagenschälchen oder in einen tarirten Porzellantiegel gekehrt, dann gewogen und wieder getrocknet, bis zwei Wägungen übereinstimmende Resultate geben. Das Kupfer muss eine rothe Farbe besitzen und darf kein gelbes basisches Eisensalz wahrnehmen lassen. Eine schwarze Farbe, wenn sie nach dem Fällen rothen Kupfers beim Trocknen desselben entstanden ist, deutet auf Oxydation; man glüht, wenn diese stark gewesen, das Kupfer alsdann auf einem Röstscherben oder in einem flachen Platinschälchen bei Luftzutritt unter der Muffel und bestimmt es als Oxyd (mit 79.88 Proc. Kupfer). Bei dem Glühen geht ein etwaiger Quecksilbergehalt fort (S. 228). — Zeigen die Decantirwässer im Becherglase einen röthlichen Bodensatz von Kupfer, so decantirt man, filtrirt das Kupfer auf ein kleines Filter, trocknet das Filter, verascht dasselbe auf einem Ansiedescherben, wägt das entstandene Kupferoxyd und rechnet seinen Kupfergehalt dem Hauptgehalte zu. Wurde das Kupfer schon beim Fällen

mit Eisen schwarz, so schieden sich mit demselben andere Metalle (Antimon, Arsen, Blei u. s. w.) aus, und zwar später, als das Kupfer, so dass man bei einiger Uebung letzteres neben ersteren ziemlich genau bestimmen kann, wenn man von Zeit zu Zeit einen spitzen Eisendraht in die Lösung bringt und zusieht, ob derselbe noch roth gefärbt wird oder anfängt schwarz zu werden. Letzteren Falls unterbricht man den Fällprocess sofort und erhält so reines Kupfer, während man aus der gebliebenen Lösung durch Zink Antimon und Arsen niederschlagen und ihre Gesammtmenge bestimmen kann. Auf diese Weise lässt sich z. B. ein grösserer Kupfergehalt im Hartblei bestimmen, wenn man durch eine passende Aufschliessmethode (S. 228) den grössten Theil des Antimons zuvor abscheidet.

Sollen bei dieser Probe genaue Resultate erfolgen, so muss man nach Vorstehendem die Bildung basischer Eisensalze, einen mechanischen Kupferverlust beim Decantiren und die Oxydation des Fällkupfers beim Trocknen vermeiden. Man filtrirt deshalb sicherer das ganze Kupfer ab, trocknet das Filter in einer bedeckten Porzellanschale, glüht den davon genommenen Rückstand, verbrennt das Filter und bestimmt das Kupfer als Oxyd, bei welchem Verfahren man z. B. zu Agordo bis auf Tausendstel genaue Resultate erhält. Storer empfiehlt, das Kupfer in Wasserstoff zu glühen, wobei vorhandenes Oxyd reducirt und Arsen vollständig verflüchtigt wird.

Sämmtliche Operationen bei der beschriebenen modificirten schwedischen Probe nehmen für 10—12 Proben nur 2—3 Stunden Zeit in Anspruch und man erhält bei sorgfältigem Arbeiten mit Decantation wenigstens bis auf $^1/_2$ Proc. genaue Resultate.

Modificationen.

Dieselben bezwecken entweder eine Abkürzung des Processes oder die Erzielung möglichst genauer Resultate, allerdings bei längerer Zeitdauer, eine Abscheidung fremder Metalle u. s. w., und sind u. a. folgende:

a) Zur Beschleunigung der Arbeit filtrirt man die Lösung in eine Porzellanschale, in welcher sich Eisendrahtstäbe befinden, so dass schon während der Filtration die Kupferfällung stattfindet. Das Filter darf aber nicht durchgehen, sonst ist die ganze Probe verloren. — Statt der Drahtstifte stellt man in die in einem Becherglase befindliche Flüssigkeit eine Eisendrahtspirale, deren Windungen noch wellenförmig gebogen sind zur Vermehrung der Oberfläche, oder nur einen wellenförmig gebogenen Drahtring, dessen eines vertical gebogenes Ende aus der Flüssigkeit hervorragt (Chili). Nach beendigter Fällung spült man das Kupfer vom Drahte ab, decantirt u. s. w. In Chili (Lota) ist diese Probe für den Handel gebräuchlich und bei einem Antimon- oder Arsengehalte des Erzes macht man einen entsprechenden Abzug.

b) Zur genaueren Kupferbestimmung filtrirt man in oben angegebener Weise das Fällkupfer oder nur das aus den Decantirflüssigkeiten abgesetzte Kupfer ab und bestimmt dasselbe durch Glühen als Oxyd (S. 230). — Da bei selbst vorsichtiger Arbeit geringe Mengen basischer Eisensalze beim Kupfer bleiben können, so lassen sich dieselben dadurch in Abzug bringen, dass man das getrocknete Fällkupfer bei Luftzutritt anhaltend und stark glüht, wobei ein Gemenge

von Kupfer- und Eisenoxyd entsteht. Dasselbe wird gewogen, in Salz- oder Schwefelsäure gelöst, das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, dasselbe auf ein kleines Filter aus aschenarmem Papier abfiltrirt, dieses getrocknet, nebst Inhalt geglüht und das Gewicht des dabei erfolgenden Eisenoxydes von dem des Kupferoxyd-Eisenoxydes abgezogen.

c) Bei Vorhandensein von fremden Metallen (Antimon, Arsen, Zinn, Gold, Wismuth, Quecksilber, Silber, Blei) kann man zu deren Abscheidung entweder vor der Kupferfällung oder nach derselben (Quecksilber), wie folgt, verfahren:

α) Bei Abwesenheit von Arsen. Man zersetzt das Erz durch Salpetersäure, wobei Gold, Antimonoxyd und Zinnoxyd zurückbleiben, fällt Silber durch Kochsalz, filtrirt, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne, nimmt, wobei Bleisulfat zurückbleibt, mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf, fällt Kupfer und Quecksilber in gewöhnlicher Weise, glüht den Niederschlag bei Luftzutritt und berechnet das Kupfer als Oxyd. Von Cadmium[1]) lässt sich Kupfer aus salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung durch unterschwefligsaures Natron trennen, indem nur Kupfer als Sulfür gefällt wird, Cadmium nicht.

β) Bei Anwesenheit von Arsen. Man zersetzt das Erz durch Königswasser, neutralisirt die Lösung mit einem geringen Ueberschusse von Soda, digerirt $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde mit Schwefelnatriumlösung, filtrirt die Schwefelmetalle von Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer, Eisen, Mangan, Zink, Nickel und Kobalt ab, führt Gold, Zinn, Antimon und Arsen ins Filtrat, löst den Filterinhalt in concentrirter Salpetersäure, fällt Silber durch Kochsalz, filtrirt, dampft zur Abscheidung von Blei und Salpetersäure mit Schwefelsäure zur Trockne und fällt Kupfer und Quecksilber durch Eisen. Mangan, Zink, Nickel und Kobalt werden von letzterem nicht gefällt.

γ) Bei Anwesenheit von Wismuth. Man entfernt Gold, Silber, Antimon und Zinn nach a) mittelst Salpetersäure, Silber durch Kochsalz, filtrirt, fügt zum Filtrat kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse, wodurch Wismuth, Blei, Quecksilber, Eisen und Thonerde gefällt werden, filtrirt die Kupferlösung ab, übersättigt dieselbe mit Schwefelsäure und fällt das Kupfer durch Eisen. War viel Eisen und Thonerde vorhanden, so muss man nach Abscheidung von Gold, Antimon, Zinn und Silber die salpetersaure Lösung mit Schwefelsäure eindampfen, durch Eisen Kupfer, Wismuth und Quecksilber fällen, das Präcipitat in Salpetersäure lösen und durch kohlensaures Ammoniak Wismuth und Quecksilber abscheiden.

Beispiel. Zur Bestimmung des Kupfergehaltes in Cementwässern zu Schmöllnitz dampft man 1 l davon zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, extrahirt das Kupfer mit Wasser, fällt dasselbe durch Eisen, filtrirt, glüht das Kupfer und reducirt das Oxyd durch Schmelzen mit schwarzem Flusse. Die erhaltenen Gramme Kupfer geben nach der Reduction Lothe des Wiener Handelsgewichtes in 1 Cubikfuss Wasser.

1) Poggend. Ann. 130, 328 (Zettnow). Monatshefte f. Chemie 1880, S. 952 (Vortmann). Fresen. Ztschr. 20, 386 (Donath).

Zink als Fällungsmittel.

2) Fällen mit Zink.[1]) Das Zink muss frei von Arsen und Blei sein (S. 164); ein Eisengehalt kann Spuren basischer Eisensalze ins Kupfer bringen. Zum Unterschiede von Eisen fällt Zink auch Nickel und Kobalt[2]), lässt jedoch ein reinlicheres Arbeiten zu, weil sich bei der Fällung kein Kohlenstoff und basisches Salz aus demselben abscheidet. Die Wirkung desselben wird begünstigt und es setzt sich das Kupfer in cohärentem Zustande ab, wenn man durch Berührung des Zinkes mit Platin eine galvanische Thätigkeit hervorruft, wobei die genauesten Resultate erhalten werden:

Fällmethoden.

a) Fällung ohne galvanische Thätigkeit. Man verwendet das Zink entweder in Form von Blech oder dickem Draht oder von Granalien, was eine Abweichung in den Manipulationen bedingt.

α) Fällung durch Zink in Blech-, Stangen- oder Drahtform. Man stellt eine schwefelsaure Lösung, wie bei der Fällung durch Eisen her (S. 229), filtrirt in ein Becherglas, stellt in die Flüssigkeit einen Zinkblechstreifen oder eine Zinkstange, die daraus hervorragen, erwärmt gelinde, nimmt, wenn das Kupfer ausgefällt ist (S. 230), den Zinkstreifen heraus, taucht denselben in Wasser, entfernt das Kupfer davon mit der Spritzflasche, filtrirt bis auf eine geringe, das Kupfer noch bedeckende Wassermenge ab, fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu, um etwa noch vorhandene Zinktheilchen wegzulösen, decantirt u. s. w., wie bei der Fällung durch Eisen (S. 230), oder filtrirt ab, wäscht schnell mit heissem Wasser aus, trocknet, nimmt das Kupfer vom Filter, glüht dasselbe auf einem Porzellan- oder Platindeckel oder im Röstscherben unter Hinzufügen der Filterasche und wägt das Kupferoxyd rasch. Eine auf dem eingetauchten Zinkblechende sich zeigende schwarze Färbung rührt von einer lockeren Zinkschicht her, gefärbt durch eine Spur Schwefelkupfer. — Man kann zum Fällen auch Zinkdrahtstifte nehmen und wie beim Fällen mit Eisendrahtstiften (S. 230) verfahren.

β) Fällung durch Zink in Granalienform. Man thut in die saure Kupferlösung Zinkgranalien ohne zu grossen Ueberschuss davon, welche sich dann vollständig lösen müssen, was man an dem Aufhören der Wasserstoffentwickelung erkennt. Hat man zu viel Zink genommen, so kann das Lösen lange dauern, und sucht man dann mit einem Rührstabe die Wasserstoff entwickelnden Partien zu zerkleinern. Noch energischer als Granalien wirkt pulverförmiges Zink.[3]) Das Fällkupfer wird in vorhinniger Weise (S. 230) weiter behandelt.

b) Fällung bei galvanischer Thätigkeit.[4]) Man filtrirt die saure kupferhaltige Flüssigkeit in eine gewogene Platinschale, legt einige Stängelchen Zink hinein und erwärmt, wobei sich dann das meiste Kupfer fest am Platin ansetzt, einiges auch lose am Zink. Letzteres reibt man, wenn eine Flüssigkeitsprobe mit Schwefelwasserstoff (S. 230) die vollständige Fällung ergeben hat, ab, spritzt es in die Platinschale, decantirt die saure Flüssigkeit, giesst heisses, mit etwas Salzsäure versetztes Wasser auf, decantirt, wäscht noch mehrmals mit heissem Wasser rasch aus, damit sich kein Kupfer löst, befeuchtet das

1) Freson. Ztschr. 3, 334 (Mohr u. Fresenius). Oest. Ztschr. 1868, Nr. 48 (v. Kripp).
2) Careis gewinnt Co und Ni durch Fällung mittelst Zn aus ihren Lösungen (B. u. h. Ztg. 1881, S. 215). 3) Darstellung von pulverf. Zink in Dingl. 226, 378. 4) Erdm. J. f. prakt. Chem. 102, 477 (Ullgreen).

Kupfer mit etwas absolutem Alkohol, trocknet auf dem Wasserbade bei 110—120° und wägt die tarirte, im Exsiccator (S. 134) erkaltete Platinschale oder glüht zur Erzielung noch grösserer Genauigkeit das Kupfer im Rose'schen Tiegel (Fig. 6, S. 41; s. auch Sulfürprobe) bei aufgelegter durchlochter Glimmerplatte im Wasserstoffstrome. — Um eine Platinschale entbehrlich zu machen, braucht man in einer Porzellanschale oder in einem Becherglase das Zink nur mit einem Platinbleche in Berührung zu bringen und lässt sich auf diese Weise z. B. Kupferschiefer [1]) nach Steinbeck, wie folgt, untersuchen: 5 g gebrannter Schiefer werden mit 40—50 ccm Salzsäure von 1.16 spec. Gew. erwärmt, nach dem Austreiben der Kohlensäure 1 ccm verdünnte Salpetersäure (gleiche Theile Säure von 1.2 spec. Gew. und Wasser) hinzugefügt (rohe bitumenhaltige Schiefer erfordern 6 ccm solcher Salpetersäure), $^1/_2$ St. digerirt, $^1/_4$ St. gekocht, die heisse, keine freie Salpetersäure mehr enthaltende Lösung vom Rückstande, welcher höchstens 0.01—0.03 Proc. Kupfer zurückhält, in ein Becherglas filtrirt, in dieselbe ein möglichst bleifreies Zinkstäbchen (0.1—0.3 Proc. Blei schaden noch nicht) auf ein etwa 8 g schweres Platinblech gestellt und das Kupfer während $^1/_2$—$^3/_4$ St. ausgefällt, wobei sich dasselbe theils auf dem Platinbleche absetzt, theils zusammengeballt in der Flüssigkeit herumschwimmt; man decantirt, löst nach dem Reinigen des Zinkstäbchens alles Kupfer in Salpetersäure und bestimmt den Kupfergehalt mittelst titrirter Cyankaliumlösung (siehe S. 251).

Geschichtliches.

101. Elektrolytische Kupferprobe. [2]) Diese Probe ist auf Veranlassung eines Preisausschreibens der Mansfelder Gesellschaft durch Luckow [3]) zur Geltung gebracht, nachdem bereits Gibbs [4]) die elektrolytische Fällung des Nickels aus seiner ammoniakalischen Lösung empfohlen hatte. Nach Luckow [3]) fällt das Kupfer aus den freie Schwefelsäure, Salpetersäure oder Essigsäure enthaltenden Lösungen vollständig aus, wenn die Menge der freien Säure, als Anhydrid berechnet, nicht über 8 Proc. vom Gewichte der Lösung beträgt. Da Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. etwa 27 Proc. Anhydrid enthält, so entspricht eine 8procentige Säurelösung einer auf das $3^1/_2$fache Volumen verdünnten Salpetersäure von diesem specifischen Gewichte. Da hiernach das Kupfer aus einer noch ziemlich stark sauren Lösung gefällt wird, so lassen sich auch ohne Bestimmung der freien Säure — welche geschehen kann durch Titriren mit Alkalien bis zur Entstehung der Hydrate, oder bei Gegenwart eines passenden Farbstoffes, oder durch Titriren mit ammoniakalischer Kupferlösung bis zur Entstehung des basischen Kupfersalzes, oder durch Zusatz von kohlensauren Salzen mit Bestimmung der frei gewordenen Kohlensäure nach dem Gewichte oder Volumen — die Bedingungen für die vollständige Kupferfällung aus saurer Lösung leicht erfüllen. Bei kupferreichen Substanzen sucht man am besten das constante Verhältniss von etwa 20 Volum. Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. auf 200 Volum. Flüssigkeit herzustellen.

Fällbarkeit des Kupfers.

---

1) Fresen. Ztschr. 8, 9. Preuss. Ztschr. 17, 345. B. u. h. Ztg. 1869, S. 99. 2) Fresen. Ztschr. 3, 334; 7, 253; 8, 23; 9, 102; 11, 1; 14, 359; 19, 1. B. u. h. Ztg. 1869, S. 48, 181, 225, 250, 301; 1872, S. 251; 1875, S. 155; 1877, S. 5, 32. Preuss. Ztschr., Bd. 17, Lief. 3; Bd. 20, Lief. 1. Grothe's polyt. Ztschr. 1877, S. 11. Dingl. 239, 303, 307. 3) B. u. h. Ztg. 1869, S. 43, 58, 181. Dingl. 177, 231, 296; 187, 42. 4) Fresen. Ztschr. 1864, Bd. 3, S. 334.

Ausser aus den genannten Lösungen fällt nach Luckow alles Kupfer auch aus etwas freie Salzsäure enthaltenden Lösungen bei Zusatz von etwas Salmiak, Kochsalz oder essigsaurem Natron aus, sowie auch aus Lösungen neutraler Kupfersalze, die mit Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak oder Cyankalium versetzt sind.

Am zweckmässigsten hat sich indess für die Ausführung der Probe eine salpetersaure Lösung erwiesen, indem sich aus schwefelsaurer das Kupfer nicht immer zusammenhängend abscheidet und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen das schwefelsaure Eisenoxyd unter Reduction zu Oxydulsalz Kupfer auflöst. Bei fehlendem oder geringem Eisengehalte fügt man wohl etwas Schwefelsäure zur salpetersauren Lösung, um die Leitungsfähigkeit derselben zu erhöhen. Salzsäure [1]) wird neueren Erfahrungen zufolge am besten vermieden, indem sie die Kupferfällung beeinträchtigt und unvollständig machen kann, desgleichen Chlorammonium.

Die Probe eignet sich sowohl zur genauen Bestimmung grösserer, als namentlich auch kleiner Mengen Kupfer und es lässt sich innerhalb einer gewissen Zeit eine grössere Zahl Proben gleichzeitig ausführen. Zuweilen bedarf es, wenn beim Auflösen der Probesubstanz ein Rückstand bleibt, keiner Entfernung desselben durch Filtration (z. B. bei Mansfelder Kupferschiefer, s. S. 240).

Einfluss fremder Metalle.

Aus saurer salpetersaurer Lösung werden durch den galvanischen Strom nicht gefällt: Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Chrom, wobei aber ein grösserer Eisengehalt die vollständige Kupferfällung hindert, und zwar bei schwefelsaurer Lösung durch Eisenoxydsulfat unter Bildung von Eisenoxydul, mit welchem freie Salpetersäure schwarzbraune Zonen um den Platinconus erzeugt, wodurch eine nicht exacte Kupferfällung angezeigt wird. In solchem Falle löst man mit 40 ccm Salpetersäure (statt nur 20) auf und fügt 360 ccm Wasser zu, unter Anwendung eines Stromes, welcher im Voltameter in $^1/_2$ Stunde 120 ccm Knallgas giebt; oder besser fällt man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff aus, löst das Schwefelkupfer in 30 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., digerirt bis zum Gelbwerden des Schwefels, fügt 200 ccm Wasser hinzu und elektrolysirt. — Am positiven Pole scheiden sich als Superoxyde ab: Blei, Mangan und theilweise Silber; vor dem Kupfer am negativen Pole: Quecksilber; gleichzeitig mit demselben: Silber und und Wismuth; einige Zeit nach demselben: Arsen, Antimon [2]) und Selen.

Zur Unschädlichmachung influirender Metalle kann man folgende Methoden anwenden: Bei Antimon dampft man zweimal mit Salpetersäure ein, wobei antimonsaures Antimonoxyd unlöslich zurückbleibt. Bei grösserer Menge Blei empfiehlt sich eine Abscheidung desselben mit Schwefelsäure und Alkohol, während geringe Mengen davon als Superoxyd am negativen Pole bestimmt werden können (S. 197). Wismuth muss nach dem (S. 239) angegebenen Verfahren vom Kupfer als basisches Chlorwismuth oder durch kohlensaures Ammoniak abgeschieden werden, Silber, wenn in grösserer Menge vorhanden, durch Salzsäure, während geringe Mengen, die sich mit dem Kupfer abscheiden, ver-

1) B. u. h. Ztg. 1877, S. 40. 2) Ebend. 1877, S. 33.

nachlässigt werden können. Da freie Salzsäure beim Processe schädlich ist, so muss man nur die eben zur Ausfällung des Silbers nöthige Menge Salzsäure oder besser Kochsalz zusetzen. Zur Abscheidung grösserer Mengen von Arsen bringt man nach Ohl die Substanz durch rauchende Salpetersäure oder Königswasser in Lösung, dampft ab, filtrirt einen Rückstand ab und leitet in die saure kalte Lösung langsam Schwefelwasserstoff ein, wo dann zunächst Schwefelkupfer, dann Schwefelarsen ausgefällt wird. Das Schwefelkupfer flockt in der kalten Lösung gut ab und gegen das Licht gehalten erscheint dieselbe klar, so dass man einen nun folgenden Arsenniederschlag deutlich erkennen kann. Sobald derselbe sich zeigt, filtrirt man das Schwefelkupfer rasch auf ein feines Filter, thut Filter mit Niederschlag in ein Becherglas, erwärmt denselben bei aufgelegtem Uhrglase mit Salpetersäure, dampft zur Trockne, nimmt mit 20 ccm Salpetersäure auf, verdünnt mit Wasser auf 200 ccm und unterwirft die Lösung ohne Entfernung des Filterpapiers der Elektrolyse, wo dann der noch vorhandene geringe Arsengehalt (auch Antimon) erst nach Ausfällung des Kupfers mit schön rother Farbe den Platinconus schwärzt. Eine Arsenfällung findet überall nicht statt, wenn man den Strom unterbricht, sobald die Flüssigkeit einen nur noch ganz geringen Stich ins Bläuliche zeigt.

Elektricitätsquellen. Wo Kupferproben tagtäglich in grösserer Zahl angefertigt werden, bedient man sich zweckmässig einer Meidinger-Pincus'schen Batterie (Fig. 58, S. 120) mit 6 Elementen für reiche und mit 4 kleinen Elementen für arme Kupfererze u. s. w. Man füllt bei einer solchen Batterie jeden 15 cm hohen, 10 cm weiten Glasbecher bei 7.5 cm hohem und 9.5 cm weitem Zinkcylinder und 16.5 cm hohem und 5.5—6 cm weitem Kupferblechcylinder mit einer Lösung, welche im l 80—100 g schwefelsaure Magnesia oder Zinkvitriol enthält, bis auf etwa 3 cm vom Rande, bringt dann in jeden Kupfercylinder 50—60 g Kupfervitriol und schliesst nach etwa 10 Minuten den Strom. Nach etwa 2 Tagen bringt man wieder eine gleiche Quantität Kupfervitriol in jeden Kupfercylinder und wiederholt später diesen Zusatz alle 6 bis 7 Tage. Nach 2monatlicher Thätigkeit der Batterie zieht man mittelst Hebers die untere Hälfte der Flüssigkeit aus den Bechern und ersetzt dieselbe durch Regenwasser. Am ersten Tage entwickelt die Batterie pro Stunde höchstens 30 ccm, in den nächsten Tagen schon 150 ccm Knallgas im Voltameter und es vermehrt sich im Allgemeinen die Stromstärke mit zunehmender Concentration der Lösung in den Bechern, mit dem höheren Steigen der Kupfervitriollösung im unteren Theile der Becher und mit zunehmender Concentration dieser Lösung. Sind beide Lösungen gesättigt, so sinkt mit der allmählichen Verdünnung der Kupfervitriollösung auch die Stromstärke.

Für continuirlichen Betrieb kann mit Vortheil eine Gramme'sche Maschine (S. 122) angewandt werden, welche sich auch, sowie die Clamond'sche thermoelektrische Säule (Fig. 60, S. 122) für periodischen Betrieb eignet. Auch kann man sich letzteren Falles zweier Platinzinkelemente (S. 119) bedienen. Man regelt die Stromstärke gewöhnlich so, dass für kupferreiche Substanzen 120—180, für ärmere 90—100 ccm Knallgas im Voltameter aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) in 30 Minuten entwickelt werden. Ohl empfiehlt bei

Anwendung einer kleinen Gramme'schen Maschine (S. 122) einen Nadelausschlag der Sinusboussole von 35—40°. Als Maass für die Stromstärke lässt sich auch die Menge des in einer bestimmten Zeit aus einer Kupfervitriollösung von bestimmtem Gehalte abgeschiedenen metallischen Kupfers annehmen.

Elektrolytisches Verfahren.

Man löst 1 g oder mehr Probirgut in starker Salpetersäure, dampft in einer Porzellanschale zur Trockne, erhitzt die Schale nöthigenfalls auf der Lampe behufs Verbrennung von ausgeschiedenem Schwefel (S. 38), löst mit 20 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., verwendet bei wenig Rückstand die Lösung direct oder filtrirt in ein Becherglas von etwa 12 cm Höhe und 9 cm Weite, verdünnt das Filtrat auf 180 bis 200 ccm, rührt um, stellt die etwa 16 g wiegende Platinspirale *a* (Fig. 63, S. 123) mit dem Kupfer- oder Platinpole der Batterie verbunden (Fig. 58, S. 120) in das Becherglas und hängt an einem Stative (Fig. 58, S. 120) mit Doppelklemme den etwa 20 g wiegenden mit dem Zinkpole verbundenen Platinconus (Fig. 62, S. 123) so weit in die Flüssigkeit, dass sein unterer Theil bei reichen Proben höchstens 1 cm, bei ärmeren nur 1/2 cm vom Fussringe *b* der Spirale (Fig. 63) entfernt bleibt. Hierauf verbindet man den Draht des Kegels mit dem negativen, den der Spirale mit dem positiven Pole des Elektricitätserregers, z. B. einer constanten Batterie von Meidinger-Pincus (Fig. 58, S. 120) und bedeckt das Becherglas mit einem in zwei Hälften getheilten Uhrglase, deren jede einen Einschnitt für die Drähte enthält. Nach 12—18stündigem Elektrolysiren oder wenn die Flüssigkeit bereits längere Zeit farblos gewesen, untersucht man dieselbe auf noch vorhandenes Kupfer, indem man entweder mit einer Pipette etwas Flüssigkeit auf Porzellan bringt und einen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser hinzufügt (Entstehung einer braunen Färbung deutet auf noch vorhandenes Kupfer) oder in das Becherglas zur Flüssigkeit noch Wasser giesst, umrührt und beobachtet, ob die eingetauchte vorher platinfarbene obere Partie des Kegels noch einen rothen Kupferanflug erhält oder nicht. Zeigt sich die Flüssigkeit kupferfrei, so stellt man, ohne den Strom zu unterbrechen, das Becherglas in eine grosse Porzellanschale oder dasselbe ist von vorn herein auf einem grösseren Becherglase aufgestellt (Fig. 58, S. 120) und giesst anhaltend Wasser in das den Platinconus enthaltende Becherglas, wodurch die saure Flüssigkeit aus demselben in die Porzellanschale überfliesst, und zwar so lange, bis eine saure Reaction der Flüssigkeit im Elektrolysirbecherglase nicht mehr wahrzunehmen. Oder man stellt über dem Elektrolysirbecherglase ein grösseres Gefäss mit Wasser auf, lässt aus demselben mittelst Hebers so lange in das ebenfalls mit Heber versehene Becherglas Wasser fliessen, bis das abfliessende Wasser saure Reaction nicht mehr zeigt oder am positiven Pole die Gasentwickelung aufhört. Fresenius und Bergmann[1]) ziehen das Wasser mittelst einer Wasserluftpumpe ab unter Anwendung eines Kolbens mit doppelt durchbohrtem Stöpsel. Die eine Bohrung trägt ein kurzes rechtwinklig gebogenes Glasröhrchen, durch einen Kautschukschlauch mit der Wasserluftpumpe in Verbindung, in der anderen Bohrung ein nicht zu weites Glasrohr, welches in den Kolben

1) Fresen. Ztschr. 19, 314.

hineinragt und ausserhalb desselben zweimal rechtwinklig gebogen ist, so dass sich der freie absteigende Schenkel in das bei der Elektrolyse benutzte Becherglas leicht der Art einführen lässt, dass sein Ende bis auf den Boden desselben reicht. Das Auswaschen und Abspülen des Becherglases und der Elektroden geschieht dann mit der Spritzflasche. Jetzt erst löst man die Polklemmen und nach dabei erfolgter Unterbrechung des Stromes nimmt man den Platinconus heraus, stellt ihn in ein Becherglas mit Wasser, spritzt ihn mit heissem Wasser ab, stellt ihn auf mehrfach zusammengelegtes Filtrirpapier, taucht ihn in ein Becherglas mit absolutem Alkohol oder spritzt damit ab, stellt den Kegel auf Fliesspapier und trocknet am sichersten in einem Luftbade bei 70 bis 80° C. oder bei einiger Uebung rascher über einem durch eine Lampe erhitzten Eisenbleche oder durch Einhalten in die heisse Luft einer durch einen Brenner erhitzten grossen Platin-, Silber- oder Porzellanschale. Bei Anwendung einer Clamond'schen Säule kann die Schale an einem Stative über letzterer aufgestellt werden.

Nach dem Abkühlen wägt man den Kegel und findet das Kupfer durch das Mehrgewicht des tarirten Platinkörpers, von welchem dann das Kupfer mit heisser Salpetersäure weggelöst wird.

Sollten sich auf dem Kupfer schwarze Flecken zeigen, so kann man, wenn sie von geringen Mengen Arsen oder Selen herrühren (nicht von Antimon), den unter obigen Vorsichtsmaassregeln aus der Flüssigkeit genommenen Platinkegel mit Alkohol abspülen, trocknen und kurze Zeit im Muffelofen glühen, wobei sich Arsen und Selen verflüchtigen, das Kupfer aber sich oxydirt. Man bringt den so behandelten Kegel ins leere Becherglas derart zurück, dass derselbe nicht mit dem Zink-, sondern mit dem Kupferpole verbunden und ein grösserer gewogener Kegel oder Cylinder aus Platin darüber gehängt wird, welcher mit dem Zinkpole in Verbindung gebracht ist. Man giesst jetzt verdünnte Salpetersäure (1.2 : 6) ins Becherglas, wobei sich das Kupfer von dem einen Kegel weglöst und am anderen sich ansetzt.

Modificationen.

Statt des Platinconus können Platintiegel oder Platinschalen angewandt werden, in welchen sich die zu elektrolysirende Flüssigkeit befindet. Herpin's Vorrichtung[1]) (Fig. 64, S. 123) besteht in einer Platinschale *A*, welche in das mit dem negativen Pole zu verbindende leitende Gestell *B* eingehängt wird. Die Platinspirale *C* steht mit dem positiven Pole in Verbindung. Auf die Schale *A* wird ein Trichter *D* gestellt. Nach Herpin löst man 1 g Substanz in Salpetersäure, dampft fast zur Trockne, nimmt mit Wasser, mit 4—5 ccm Schwefelsäure versetzt, auf, giesst die Flüssigkeit in die Schale, fällt in derselben das Kupfer aus, spült die Schale mit Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet, wägt u. s. w. — Auch kann man den etwas modificirten Finkener'schen Apparat (S. 123) anwenden.

Nach Classen und v. Reis[2]) gelingt auch die Abscheidung des Kupfers leicht und rasch, wenn man die salpetersaure oder schwefelsaure Lösung mit oxalsaurem Ammoniak im Ueberschusse erhitzt, dann noch 3—4 g festes Ammoniaksalz hinzufügt und bei heisser Lösung einen

1) B. u. h. Ztg. 1875, S. 394. Dingl. 217, 440. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, 14, 1627.

so starken Strom anwendet, dass sich in 1 Stunde etwa 330 ccm Knallgas bilden. Es scheiden sich dann in etwa 25 Minuten 0.15 g Kupfer ab. Bei zu schwachem Strome haftet das Kupfer nicht fest genug an der Elektrode, namentlich bei grösseren Mengen Kupfer. Als positive Elektrode dient ein Platinblech von circa 4.5 cm Durchmesser und als elektronegative eine etwas tiefe Platinschale.

Beispiele. Handelskupfer.

Zur Untersuchung von Raffinad- und Gaarkupfer löst Hampe [1]) 25 g in einem Becherglase mittelst 175—180 ccm Salpetersäure, durch 200 ccm Wasser verdünnt, bei mässiger Wärme auf, fügt 25 g vorher verdünnte Schwefelsäure (etwa 4 ccm mehr, als zur Ueberführung des Nitrates in Sulfat erforderlich ist) hinzu, dampft in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne, erhitzt auf einem Sandbade bis zur Verflüchtigung der freien Schwefelsäure, fügt 20 ccm Salpetersäure zur Masse in der abgekühlten bedeckten Schale, verdünnt allmählich auf 350 ccm, entfernt das Silber durch eine dem Silbergehalte entsprechende Menge Salzsäure, elektrolysirt in einem 400 bis 450 ccm fassenden Becherglase von 9.2 cm lichter Weite und 15 cm Höhe bei Entwickelung von 130 ccm Knallgas im Voltameter aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) in 30 Minuten, elektrolysirt während 72 Stunden bei Anwendung eines Platinconus und verfährt weiter, wie oben (S. 238) angegeben. Zur Ermittelung geringer Mengen Wismuth im Fällkupfer löst man dasselbe in Salpetersäure, fügt einen grossen Ueberschuss concentrirter Salzsäure hinzu, kocht die Salpetersalzsäure weg, dampft mit einem Salzsäureüberschusse im Wasserbade ein, giesst eine grosse Menge kochenden Wassers hinzu, filtrirt den aus basischem Wismuth- und Kupfersalz bestehenden Niederschlag nach 24 Stunden ab, löst ihn in Salzsäure, fällt nochmals durch Wasser, löst das Gemenge von basischem Chlorwismuth mit wenig Kupfersalz in Salpetersäure und fällt das Wismuth durch kohlensaures Ammoniak.

Nach dem Mansfelder Verfahren zur Prüfung von Raffinadkupfer auf Cu, Pb, As, Fe, Ni und S löst man nach Beseitigung äusserer Unreinigkeiten 2 g Kupfer in einem Becherglase von 9 cm Weite und 12.5 cm Höhe in 30 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., verdünnt die Lösung ohne Beachtung eines unlöslichen Rückstandes auf 200 ccm, setzt 4 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit hinzu, stellt die Platinspirale (Fig. 63, S. 123) ein und den Platinkegel (Fig. 62, S. 123) so darüber, dass letzterer mit der Spitze etwa 2 cm über das Niveau der Lösung emporragt, leitet den Strom während 15—18 Stunden ein, prüft durch Auffüllen oder Schwefelwasserstoffwasser (S. 237) auf einen Kupferrückhalt, hebert die Lösung unter Nachgiessen von Wasser ab (S. 237), trocknet und wägt den Conus. Die Stromstärke wird so normirt, dass in 30 Minuten 120 ccm Knallgas entstehen. Blei setzt sich als Superoxyd am positiven Pole ab und wird nach S. 197 sehr scharf und sicher bestimmt. Silber, selten mehr als 0.082 Proc., ergiebt sich durch Ansieden von $^1/_2$ Ctr. (2.5 g) Kupfer mit der 18fachen Menge Blei. Zur Bestimmung von Arsen, Eisen und Nickel löst man wenigstens 20 g Kupfer in etwa 150 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., verdünnt auf 1 l, fällt das Kupfer

1) Preuss. Ztschr. Bd. 21, Lief. 5. Fresen. Ztschr. 13, 176. Muspratt's Chem. 4, 331.

galvanisch in einer Platinschale bei einer Stromstärke von 200—240 ccm Knallgas in 30 Minuten während 48—72 Stunden aus, jedoch nicht vollständig, so dass die Lösung noch einen Stich ins Blaue zeigt, spritzt die Elektroden ab, dampft unter Zusatz von Salzsäure zur Austreibung der Salpetersäure die Lösung ab, fällt Arsen und das noch rückständige Kupfer aus der concentrirten sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, löst den Niederschlag in Salpetersäure unter Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak und bestimmt das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird gekocht, oxydirt, Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt, zum Filtrate 15—20 ccm Ammoniak gesetzt und aus der Lösung Nickel elektrolytisch gefällt, wobei die Gegenwart von viel Salmiak schädlich wirkt, welcher dann besser nach Eintrocknen des Filtrates durch Erhitzen verflüchtigt wird. Zur Ermittelung des Schwefels löst man 50 g Kupfer in 400—500 ccm Salpetersäure in einer Porzellanschale bei aufgelegtem Uhrglase, verdünnt, fällt Silber durch Salzsäure aus, filtrirt das Chlorsilber ab, dampft unter Zusatz von Salzsäure zur Austreibung der Salpetersäure ein, verdünnt auf 2 l, fällt den Schwefel durch Chlorbarium und kann auf diese Weise durch den schwefelsauren Baryt noch 0.002 Proc. Schwefel nachweisen. Bei dieser Schwefelprobe müssen Salpeter- und Salzsäure auf einen Gehalt an Schwefelsäure geprüft sein und, wenn letztere vorhanden, so ist in einer grösseren Quantität (0.5—1 l) ihre Menge zu bestimmen. Durch Einengen der Kupferlösung auf einem durch Gas geheizten Wasserbade können geringe Mengen Schwefelsäure aus dem Gase in dieselbe gelangen, weshalb sich für genaue Analysen das Eindampfen über Spiritusfeuer empfiehlt.

Kupferschiefer. Im Mansfeld'schen röstet man 2 g Kupferschiefer[1]) in feingepulvertem Zustande etwa 5—8 Minuten auf einem Röstscherben (Fig. 31, S. 95) oder im Porzellantiegel in der Muffel, digerirt das Röstgut in einem kleinen Becherglase von etwa 100 ccm Inhalt mit 10 ccm einer Mischung von gleichen Theilen Salpeter- und Schwefelsäure unter Zufügung von einigen Tropfen Salzsäure, dampft im Sandbade zur Trockne behufs Entfernung der Salzsäure und der überschüssigen Schwefelsäure, wiederholt wenn erforderlich diese Operationen bis zur völligen Aufschliessung, erwärmt die trockene Masse mit 20 ccm verdünnter Salpetersäure (1 : 6), verdünnt das Filtrat auf 200 ccm oder füllt das Bechergläschen auf $^2/_3$ seiner Höhe, setzt einige Tropfen einer concentrirten Weinsäurelösung hinzu, lässt kurze Zeit stehen und ohne zu filtriren den elektrischen Strom einwirken, indem als Elektroden ein kleiner Platincylinder (am negativen Pole) und eine Platinspirale dienen. Auf ersterem schlägt sich das Kupfer in 9—10 Stunden nieder. — Kupferreichere Erze und Producte werden, jedoch ohne vorherige Röstung ebenso behandelt und sind zum Ausfällen des Kupfers mehr als 12 Stunden Zeit erforderlich, bei kupferärmeren etwa nur 8—10 Stunden. Man verwendet im Mansfeldschen zur Durchführung der currenten Proben 12 grosse Batterien, à 6 Elemente, nach Meidinger-Pincus

1) Fresen. Ztschr. 11, 1. Ueber das Probenehmen von Kupferschiefern s. S. 261.

(Fig. 58, S. 120) und 12 kleine Batterien à 3 Elemente, mit welchen man täglich resp. 12 und 24 Proben fertigt; ferner die Thermosäule (S. 121).

Unterharzer Erze.

Die rohen oder gerösteten Rammelsberger Blei- und Melirerze (Kupfer- und Bleierze) werden zu Oker in Mengen von 2 Ctr. (7.5 g) feingerieben und nach dem Trocknen bei 100° durch Königswasser zersetzt, mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure filtrirt, der aus Bleisulfat und unlöslichen Gangarten bestehende Rückstand auf Blei probirt (S. 190), das Filtrat auf 500 ccm verdünnt, 100 ccm (entsprechend 1.5 g Erz) entnommen, 10 bis 15 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. hinzugefügt und durch Schwefelwasserstoff Kupfer gefällt. Erscheint der Niederschlag durch einen Gehalt an Schwefelarsen oder Schwefelantimon gelblich oder röthlich gefärbt, so zieht man letztere durch warmes Schwefelkalium auf dem Filter aus, worauf man das Schwefelkupfer in Salpetersäure löst und das Kupfer elektrolytisch fällt. Bei geringen Mengen von Arsen oder Antimon, sowie auch bei den meist nur vorhandenen Spuren von Silber und Wismuth bleiben diese Metalle unberücksichtigt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird gekocht, durch Salpetersäure oxydirt, eingedampft, nach dem Erkalten Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak ausgefällt, filtrirt, ausgewaschen (ein geringer Zinkrückhalt wird vernachlässigt), in verdünnter Schwefelsäure gelöst und das durch Zink reducirte Eisenoxydul durch Chamäleon titrirt (§ 171). Nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure fällt man Zink mit einer titrirten Lösung von Ferrocyankalium (§ 189).

Cementkupfer.

In Freiberg wird beim Einkaufe von Cementkupfer dessen Kupfergehalt elektrolytisch bestimmt.

Von der Untersuchung Nickel und Kupfer enthaltender Erze und Producte wird beim Nickel die Rede sein.

Phosphorbronce.

Von Phosphorbronce werden nach Pufahl ungefähr 3 g als feine Dreh- oder Feilspäne in einem durch Wasser gekühlten Kölbchen mit 15 ccm starker Salpetersäure (vom spec. Gew. 1.4) übergossen; der nach der Einwirkung der Säure ungelöst gebliebene geringe Rückstand wird durch Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure und momentanes Eintauchen des Kölbchens in kochendes Wasser in Lösung gebracht. (Bei directem Lösen in Königswasser findet man in den meisten Fällen zu wenig Phosphor; wahrscheinlich entweicht hierbei etwas Phosphorwasserstoff.) Die Lösung wird auf 150 ccm verdünnt und davon 50 ccm zur Bestimmung des Phosphors, weitere 50 ccm zur Bestimmung von Kupfer, Zinn und Blei und der Rest zur Controle, eventuell auch zur Bestimmung des Eisens verwendet. Die zur Bestimmung des Phosphors dienende Portion wird in einer Porzellanschale nach Zusatz des gleichen Volumens Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der erkaltete Rückstand mit 4 ccm gewöhnlicher Salpetersäure (1.2 spec. Gew.) befeuchtet, in wenig kaltem Wasser gelöst, die Lösung in ein Becherglas gebracht, mit 50 ccm der bekannten Molybdänsäurelösung versetzt und krystallisirtes reines salpetersaures Ammon bis zur Sättigung darin aufgelöst. Nach 24stündigem Stehen filtrirt man den gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak ab, wäscht mit schwach angesäuerter halbgesättigter Lösung von salpetersaurem Ammon aus, löst in Ammoniak und fällt mit Magnesiamischung (Lösung

von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium). Zweckmässiger ist es, den Molybdänniederschlag in einem Porzellantiegel zu sammeln, auf dem Wasserbade zu trocknen und nach vollständiger Verflüchtigung des beigemengten Ammonnitrates mittelst einer durch Drahtnetze abgekühlten Flamme das zurückbleibende phosphormolybdänsaure Ammon zu wägen. Dasselbe enthält 3.794 Proc. Phosphorsäure oder 1.65 Proc. Phosphor.[1])

Zur Bestimmung von Zinn, Kupfer und Blei werden 50 ccm der ursprünglichen Lösung ungefähr zum Liter verdünnt, mit 3 ccm destillirter Schwefelsäure versetzt, im Becherglase zum Sieden erhitzt und einige Minuten hierin erhalten. Nach 24stündigem Stehen hebert man den grössten Theil der klaren Flüssigkeit ab, bringt den Rest auf ein Filter und wäscht mit siedendem Wasser aus. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag vom Filter gebracht, dasselbe eingeäschert und dann das Ganze im Porzellantiegel mit Schwefel und kohlensaurem Natron geschmolzen. Die erkaltete Schmelze löst man in warmem Wasser, entfernt die ungelöst bleibenden Spuren von Schwefelkupfer und Schwefelblei durch Filtriren, verdünnt und fällt durch Ansäuern mit Essigsäure das Zinnsulfid gemengt mit Schwefel aus. Der Niederschlag wird mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser, in welchem man etwas schwefelsaures Ammon gelöst hat, ausgewaschen, nach dem Trocknen wird er durch vorsichtiges Rösten, wiederholtes Glühen mit kohlensaurem Ammoniak und schliessliches Erhitzen über dem Gebläse in Zinnoxyd übergeführt und als solches gewogen. Das beim Lösen der Schwefelnatrium-Schmelze ungelöst gebliebene Schwefelkupfer und Schwefelblei wird in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst und die Lösung dem Filtrate vom Zinnoxydniederschlage zugefügt, welches in einer Porzellanschale unter Zusatz von 1 ccm destillirter Schwefelsäure bis zum beginnenden Fortrauchen derselben abdampft. Nach dem Erkalten wird die Salzmasse in wenig kaltem Wasser gelöst, nach einiger Zeit von dem schwefelsauren Blei durch Filtriren getrennt und das Kupfer nach der S. 237 beschriebenen Methode elektrolytisch ausgefällt.

Zur Bestimmung etwa vorhandener geringer Mengen von Eisen werden die letzten 50 ccm der Broncelösung zum halben Liter verdünnt, Zinn, Kupfer und Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, das Filtrat mit 1 ccm destillirter Schwefelsäure abgedampft und nach dem Reduciren mit Zink mit übermangansaurem Kali titrirt.

Dem Niederschlage der Sulfide von Zinn, Kupfer und Blei kann das Zinn zur Controle durch Schwefelnatrium-Lösung entzogen und wie oben als Zinnoxyd gewogen werden.

Werth der Probe.

102. Sulfürprobe. Diese Probe eignet sich zur genauen Kupferbestimmung sowohl bei reichen, wie auch bei armen Substanzen und ist ohne Weiteres einer etwas allgemeineren Anwendung fähig, als die schwedische Probe, ist aber umständlicher und erfordert bei einer grösseren Anzahl Proben mehr Zeit, Raum, Kräfte und Apparate, als die eben so genaue elektrolytische Probe, indem bei der Sulfürprobe die Trennung des Kupfers von manchen Metallen der fünften Gruppe (Ag,

1) Finkener, Ber. d. d. chem. Ges. 1878, S. 1638.

Hg, Pb, Bi, Cd) und sechsten Gruppe (Au, Pt, Sn, Sb, As) Schwierigkeiten oder doch unangenehme Arbeiten veranlasst. Im Mansfeld'schen z. B. bediente man sich früher für die reicheren Roh- und Spursteine der schwedischen Methode, für die ärmeren Kupferschiefer der Sulfürprobe, bei welcher letzteren der Kupfergehalt in einzelnen Fällen durch einen Molybdängehalt etwas zu hoch gefunden wurde. Neuerdings wendet man nur die galvanische Probe an (S. 240). Die Sulfürprobe beruht darauf, dass man aus saurer Lösung das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas oder unterschwefligsaures Natron [1]) als Einfach-Schwefelkupfer (Cu S) fällt, dieses durch Glühen bei Luftabschluss unter Verflüchtigung von Schwefel in Cu_2 S, eine schwarzgraue, krystallinische Masse, verwandelt und aus letzterem den Kupfergehalt berechnet. 100 Cu_2 S enthalten 79.85 Proc. Cu. Unschädlich sind alle Metalle, welche durch die genannten Reagentien aus saurer Lösung nicht gefällt werden (Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt); Blei bleibt beim Auflösen als schwefelsaures Bleioxyd zurück; Quecksilber und Arsen werden beim Glühen des Schwefelkupfers im Wasserstoffstrome verflüchtigt. Arsen lässt sich auch durch Schmelzen der Substanz mit kohlensaurem Natron und Kalisalpeter und Auslaugen der Schmelze mit heissem Wasser entfernen. Nur Antimon, Zinn, Cadmium und Wismuth machen das Verfahren etwas umständlicher, indem erstere beiden, wie bei der schwedischen Probe (S. 228), entweder durch Auflösen der Substanz in Salpetersäure in unlöslichen Verbindungen ausgeschieden oder, in theilweise Lösung gebracht, durch Schwefelkalium (S. 229) ausgezogen werden müssen. Arsen und Antimon können zusammen entfernt werden, wenn man die Lösung in einem Kolben mit Aetzkali übersättigt, eine concentrirte Lösung von Schwefelkalium hinzufügt und den verkorkten Kolben 24 Stunden in mässiger Digestionswärme stehen lässt, worauf man das Schwefelkupfer abfiltrirt, unter den später anzugebenden Vorsichtsmaassregeln auswäscht, in Salpetersäure löst u. s. w. — Cadmium [2]) lässt sich von Kupfer nach Vortmann dadurch am einfachsten trennen, dass man die verdünnte salzsaure oder schwefelsaure Lösung mit so viel unterschwefligsaurem Natron versetzt, dass sie vollständig entfärbt ist. Man erhitzt zum Kochen, filtrirt das mit S sich abscheidende CuS ab, glüht dasselbe mit Schwefel im Wasserstoffstrome und bestimmt das Cadmium im Filtrate als Carbonat oder Sulfid. — Wismuth lässt sich, allerdings auf nur umständliche Weise, wie bei der elektrolytischen Probe (S. 235) abscheiden. — Silber lässt sich durch Salzsäure oder Chlornatrium ausfällen.

Einwirkung fremder Metalle.

Schwefelreiche Erze röstet man vor dem Auflösen zweckmässig etwas ab oder entfernt den sich ausscheidenden Schwefel auf die S. 37 angegebene Weise durch Verbrennen oder Behandeln mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. Von Säuren unvollständig zersetzbare Substanzen müssen durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalinatron (S. 30) oder saurem schwefelsauren Kali (S. 39) aufgeschlossen werden. Kupferoxyde und Kupfersulfat lassen sich durch Glühen mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrome direct in Cu_2 S überführen.

1) Verhalten des unterschwefligsauren Natrons gegen Metalloxyde: Himly, in Ann. d. Chem. u. Pharm. 43, 150; Vohl, ibid. 96, 237; Slater, in Chemical Gazette 1855, S. 369; Gibbs, in Fresen. Ztschr. 3, 387. 2) Chemiker-Ztg. 1881, Nr. 4.

Verfahren. Man löst 1 g Probirgut (bei reichen Substanzen $^1/_2$, bei armen bis 5 g und mehr) in Königswasser, dampft mit etwas Schwefelsäure bis zur Entstehung weisser Nebel ein oder bis zur Trockne, befeuchtet die trockene Masse mit einigen Tropfen Schwefelsäure, löst in kochendem Wasser, wobei ausser unlöslichen Erden schwefelsaures Bleioxyd zurückbleibt, filtrirt, fällt mit Schwefelwasserstoff bei 80—100° C. etwa 1 Stunde lang, wo sich dann das gebildete Oxysulfid rascher filtriren lässt und sich weniger oxydirt; beim Fällen in der Wärme darf aber keine Salpetersäure vorhanden sein. Das kalt gefällte Schwefelkupfer muss möglichst rasch und ohne Unterbrechung auf ein geräumiges, schnell durchlassendes Filter gebracht und bei mit einer Glasplatte bedecktem Trichter und Becherglase rasch ausgewaschen werden, weil sich sonst Kupfersulfat bildet, welches mit dem noch im Filtrate befindlichen Schwefelwasserstoffe eine Trübung hervorbringt und Verluste veranlasst. Zum Auswaschen dient Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser, welches mit Salzsäure etwas angesäuert ist zur Verhütung einer Mitfällung von Zink [1]) (S. 226), welche auch beseitigt wird, wenn man das gefällte Schwefelkupfer mehrmals in Salpetersäure löst, mit Schwefelsäure eindampft und nochmals mit Schwefelwasserstoff fällt. Wenn man Zeit hat, so lässt sich einer Oxydation des Schwefelkupfers beim Filtriren und Auswaschen dadurch entgegenwirken, dass man den Niederschlag mit der durch Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit vor der Filtration 24 Stunden im bedeckten Gefässe stehen lässt und dann nochmals kurze Zeit Schwefelwasserstoff einleitet. Statt Fällung mit letzterem erhitzt man das bis auf 30 bis 50 ccm verdünnte Filtrat zum Kochen und setzt so lange eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu, bis kein schwarzer Niederschlag mehr entsteht und nach dem Absetzen desselben durch neuen Zusatz des Fällungsmittels nur weisser Schwefel ausgeschieden wird. Zu Fahlun fügt man auf 1 g Erz mit 5—8 Proc. Kupfer in der auf 50 ccm verdünnten kochenden Lösung 2—3 ccm einer gesättigten Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu und kocht unter Umrühren bis zum Coaguliren des Niederschlages $^1/_4$ Stunde lang; bei kupferreicheren Substanzen, z. B. Steinen, nimmt man nur $^1/_2$ g und entsprechend mehr Natronsalzlösung, indem man die erforderliche Menge davon nach dem ungefähren Kupfergehalte vorher ausprobirt hat. 1 ccm gesättigte Salzlösung enthält 0.84 g Salz und fällt 0.1 g Kupfer, als neutrales Sulfat in 50 ccm Wasser gelöst. 1 ccm Schwefelsäure von 1.83 spec. Gew. zersetzt 5 ccm gesättigte Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Weder bei einem grossen Ueberschusse an letzterem, noch in sehr saurer Lösung fällt das Kupfer vollständig. Bei Anwesenheit von Eisenoxyd scheint durch unterschwefligsaures Natron das Kupfer nicht eher auszufallen, als bis das Eisenoxyd durch das Salz in Oxydul verwandelt ist, weshalb es in solchem Falle eines grösseren Zusatzes von Natronsalz (z. B. 6 ccm) bedarf. Auch Thonerde wird aus neutralen Lösungen durch das Natronsalz gefällt. Dem Schwefelwasserstoff ist vor dem Natronsalze als Fällungsmittel der Vorzug zu geben, wenn die Lösung ausser Kupfer noch andere Metalle (Zn, Co, Ni, Fe) enthält, welche auch bestimmt werden sollen.

---

1) Fresen. Ztschr. 17, 312 (Larson).

Der auf dem Filter scharf und möglichst rasch getrocknete Niederschlag wird vom Filter genommen, dieses verbrannt und die Asche desselben gemeinschaftlich mit dem Schwefelkupfer in einem bedeckten unglasirten Porzellantiegel so lange erhitzt, bis sich am Deckelrande kein verbrennender Schwefeldampf mehr zeigt. Bei diesem Glühen wird auch ein Gehalt an Schwefelarsen und Schwefelquecksilber durch Verflüchtigung entfernt. Das zurückbleibende Cu_2S wird im tarirten Porzellantiegel gewogen. Ein geringer Kupferoxydgehalt in der geglühten Masse schadet nichts, weil derselbe nahe dieselbe Kupfermenge enthält, wie Cu_2S. Zur Vermeidung einer Oxydation des Schwefelkupfers und somit zur Erzielung genauerer Resultate thut man dasselbe vom Filter mit etwa $^1/_2$ g Schwefelblumen in einen Porzellantiegel, verascht das Filter unter Zusatz von Schwefel auf dem Tiegeldeckel, setzt diesen umgekehrt, mit seinem Inhalte an der Unterseite, auf den Tiegel und glüht denselben etwa $^1/_2$ Stunde im Wasserstoffgas oder Leuchtgasstrom, wägt und wiederholt das Glühen unter Schwefelzusatz bis zur Erzielung eines constanten Gewichtes, wobei man das Gas entweder durch den Deckel des Rose'schen Tiegels (Fig. 6, S. 41) oder in ein Kugelrohr (Fig. 11, S. 45) leitet. Das Kohlenwasserstoffgas setzt zwar etwas Kohlenstoff ab, dieser hat indessen auf das Gewicht keinen merklichen Einfluss. Im Kohlensäurestrome erhält man zu viel Cu_2S wegen minder vollständiger Zerlegung des Einfachschwefelkupfers.

Hat sich beim Glühen schwefelsaures Kupferoxyd gebildet, so glüht Forbes[1]) mit kohlensaurem Ammoniak, wo sich dann unter Verflüchtigung von schwefelsaurem Ammoniak ein Gemenge von Cu_2S mit CuO mit 80 Proc. Kupfer bildet. Soll das Cu_2S in CuO umgewandelt werden[2]), so glüht man das Cu_2S im offenen Porzellantiegel erst für sich, dann unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak mehrmals vorsichtig, oder erwärmt das Cu_2S mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure und behandelt das Gemisch mit etwas gepulvertem kohlensaurem Ammoniak 2—3 mal in Glühhitze.

Beispiele.[3])

Von kupferhaltigen Kiesen werden etwa 5 g mit 6—7 ccm Salzsäure von 1.17 spec. Gew. erwärmt, nach und nach 20—22 ccm Salpetersäure von 1.37 spec. Gew. hinzugefügt, bis dieselbe nicht mehr einwirkt, dann mehrere Stunden im schiefgestellten Kolben mit geraden Wänden (Fig. 40, S. 109) in mässiger Wärme digerirt. Nach eingetretener Zersetzung entleert man den Kolbeninhalt in eine Porzellanschale, spült den Kolben zweimal mit je 10 ccm Salzsäure von 1.12 spec. Gew. nach, verdampft den Inhalt der Porzellanschale im Wasserbade fast zur Trockne, setzt 20 ccm Salzsäure von 1.12 spec. Gew. hinzu, erwärmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt in einen $^1/_2$ l haltenden Kochkolben, spült auch den Lösekolben mit Wasser nach und dieses in den Kochkolben, bringt den Rückstand aus letzterem, zum Theil Bleisulfat, auf ein Filter, trocknet dasselbe, äschert es ein, erhitzt den Rückstand mit Königswasser (3 Salzsäure und 1 Salpetersäure), verdampft zur Trockne, erwärmt die Masse mit 5 ccm Salzsäure von 1.12 spec. Gew., verdünnt

1) B. u. h. Ztg. 1861, S. 168. 2) Ber. der deutsch. chem. Ges. 1880, Nr. 15, S. 1886.
3) Fresenius in Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 335.

etwas und filtrirt die Chlorblei und wohl noch etwas Kupfer enthaltende Lösung zur Hauptlösung, die man auf etwa 400 ccm verdünnt.

Kiesabbrände, unausgelaugt oder ausgelaugt, digerirt man in Mengen von 3—4 g in einem Kochkolben mit 24 ccm Salzsäure von 1.17 spec. Gew. und 6 ccm Salpetersäure von 1.37 spec. Gew. bis zur völligen Zersetzung, verdünnt die Lösung, filtrirt, wäscht aus, trocknet, verascht das Filter, behandelt den Rückstand im Tiegel mit 1 ccm Salzsäure von 1.17 spec. Gew. und einigen Tropfen Salpetersäure, dampft zur Trockne, erwärmt mit 2 ccm Salzsäure von 1.12 spec. Gew., verdünnt, filtrirt zur Hauptlösung und bringt diese auf 400 ccm. Aus den Lösungen fällt man bei 70° C. rothbraunes, viel Schwefel, Schwefelarsen, Schwefelblei und etwas Schwefelantimon enthaltendes Schwefelkupfer, wäscht aus, trocknet, bringt den Niederschlag vom Filter auf ein Uhrglas, äschert letzteres in einem Porzellantiegel ein, thut den Niederschlag hinzu, erhitzt zum Glühen, erwärmt mit 5 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., filtrirt in eine Porzellanschale, wäscht aus, trocknet und äschert das Filter wieder ein, erwärmt mit 2 ccm derselben Salpetersäure, verdünnt, filtrirt zur Hauptlösung und wäscht das Filter aus. Zur Abscheidung von Blei dampft man die Lösung mit 12 ccm verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade so weit ab, bis alle Salpetersäure entfernt ist, verdünnt, filtrirt das Bleisulfat ab, wäscht dasselbe mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, fällt das Kupfer im Filtrate bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff und behandelt das Schwefelkupfer mit Schwefel, wie oben erläutert, im Wasserstoffstrome im Rose'schen Tiegel.

Von Nickelmünzen löst man 0.5 g in Salpetersäure, dampft mit 1 ccm Schwefelsäure zur Trockne, verdünnt mit 200 ccm siedendem Wasser und fällt mit Schwefelwasserstoff.

Theorie.

103. Rivot's Rhodanürprobe.[1]) Dieselbe beruht auf der Abscheidung des Kupfers aus einer neutralen Sulfatlösung als weisses Kupferrhodanür (100 $Cu_2S_2Cy_2$ oder $Cu_2(CNS)_2$ mit 52.2 Proc. Cu), wobei Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Eisen und Arsen nicht störend wirken. Die Lösungen müssen neutral oder nur wenig sauer sein, weil das Rhodanür durch Säuren und Alkalien zersetzt wird. Blei und Quecksilber werden ebenfalls durch Rhodankalium niedergeschlagen, Rhodansilber ist im Ueberschusse des letzteren löslich.

Verfahren.

Man löst 0.5—1 g Probesubstanz und mehr in Salpetersäure, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne, treibt durch weiteres Erhitzen die überschüssige Schwefelsäure völlig aus, löst die trockene Masse in wenig Wasser und setzt behufs Reduction des Kupferoxydes zu Oxydul Wasser, welches mit schwefliger Säure gesättigt ist, in grösserer Menge zu, wo sich dann bei allmählichem Zusatze von Rhodankaliumlösung weisses Kupferrhodanür niederschlägt. Fügt man auf einmal zu viel Reagens zu, so entsteht schwarzes Kupferrhodanid, $Cu(CNS)_2$, welches sich erst bei weiterem Zusatze von schwefliger Säure in weisses Rhodanür umwandelt. Man hört mit dem Zusatze des Reagens auf und das Kupfer ist ausgefällt, wenn sich die Flüssigkeit über dem weissen Niederschlag

1) Fresen. Ztschr. 17, 55.

röthlich färbt von Eisenrhodanit, $Fe_2(CNS)_6$, indem stets geringe Mengen Eisen in der Lösung vorhanden sind. Bei der Unbeständigkeit dieser Eisenrhodanverbindung wird die röthliche Lösung alsbald farblos. Ein merklicher Ueberschuss von Reagens ist zu vermeiden, weil das Kupferrhodanür darin etwas löslich ist. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, decantirt man mit kaltem Wasser, bis Silbernitratlösung vom Waschwasser nicht mehr getrübt wird, filtrirt auf ein gewogenes Filter, trocknet etwa 12 Stunden bei 105—110° auf einem Uhrglase im Luftbade, deckt ein Uhrglas darüber, vereinigt beide mittelst Zwingen, lässt darin oder im Exsiccator (Fig. 65, 66, S. 134) erkalten und wägt. Zur Controle kann man den Niederschlag vom Filter trennen, dieses im Porzellantiegel veraschen, das Rhodankupfer hinzuthun, bei Luftzutritt behufs Zerstörung des Rhodans erhitzen, mit Schwefel im Wasserstoffstrome glühen und das Kupfer als Sulfür (S. 242) bestimmen. Diese Probe lässt in einigen Fällen eine bessere und leichtere Trennung des Kupfers von anderen Metallen, namentlich von Arsen, zu, als durch den übelriechenden Schwefelwasserstoff, bedingt aber neutrale oder nur wenig saure Lösungen und die Vermeidung eines Ueberschusses von Rhodankalium. Da das Kupferrhodanür nicht so vollständig unlöslich ist, wie Schwefelkupfer, so ist die Rhodanürprobe nicht ganz so genau, wie die Sulfürprobe und erfordert mehr Umsicht, giebt aber für technische Zwecke völlig brauchbare Resultate.

Beispiele.

Von Nickelmünzen[1]) löst man 1 g in 10 ccm Salpetersäure von 1.18 spec. Gew., dampft mit 1 ccm Schwefelsäure zur Trockne, löst in wenig Wasser, setzt 50 ccm wässrige schwefllige Säure und 2 g Rhodankalium in Lösung hinzu, filtrirt am besten erst nach 12 Stunden auf ein gewogenes Filter und verfährt mit dem Niederschlage weiter, wie oben angegeben. Aus dem Filtrate vom Rhodankupferniederschlage wird das Nickel durch Natronlauge niedergeschlagen (s. S. 287). — Von Bronce (Kupferzinn) behandelt man 1 g mit einem Gemisch von 6 ccm concentrirter Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. und 3 ccm Wasser, erhitzt nach Aufhören der energischen Reaction einige Zeit, erhitzt dann mit 50 ccm siedendem Wasser, lässt das Zinnoxyd sich absetzen, wäscht aus, und wägt das Zinnoxyd mit 78.7 Proc. Zinn, welches nur bei obigem Säureverhältniss kupferfrei erfolgt. Bleiben beim Auflösen der Legirung schwarze, aus Schwefelnickel bestehende Punkte zurück, so setzt man etwas Salzsäure zur Salpetersäure. Das Filtrat vom Zinnoxyd wird mit Schwefelsäure eingedampft und behufs Abscheidung des Kupfers als Rhodanür, wie oben angegeben, behandelt. Ein Arsengehalt bleibt im Filtrate vom Kupferrhodanür und lässt sich als Schwefelarsen abscheiden, wenn man das Filtrat zur Reduction der Arsensäure mit schwefliger Säure behandelt, diese wegkocht und mit Schwefelwasserstoff fällt. Eisen bleibt beim Nickel und wird von demselben durch zweimaliges Lösen und Fällen mit Ammoniak getrennt.

1) Fresen. Ztschr. 1878, S. 53 (Busse).

2. Capitel.

Volumetrische Proben.

Werth der Proben.

104. Allgemeines. Es ist eine grosse Anzahl maassanalytischer Proben [1]) von verschiedenem Werthe für die Bestimmung des Kupfers vorgeschlagen, und zwar Fällungsanalysen (nach Pelouze mit Schwefelnatrium, nach Galletti [2]) mit Ferrocyankalium, nach Schwarz [3]) mit xantogensaurem Kali, nach Vollhard [4]) mit Rhodanammonium, nach Balling [5]) mit Silbernitrat und Rhodanammonium), sowie Oxydations- und Reductionsanalysen (Chamäleonproben von Schwarz [6]), Fleitmann [7]), Mohr [8]) und Fleischer [9]), jodometrische Methoden von Brown [10]), de Haen [11]), Mohr und Rümpler [12]), nach Weil mit Zinnchlorür, nach Parkes mit Cyankalium, nach Lagrange [13]) mit Glucose u. s. w.).

Auf Hüttenwerken war früher die Pelouze'sche Schwefelnatriumprobe, namentlich in England allgemeiner gebräuchlich, ist aber vielfach durch die bequemere und ein sichereres Reactionsende zulassende Parkes'sche Cyankaliumprobe verdrängt. Beide haben neuerdings durch die zuverlässigere galvanische Probe (S. 234) an Bedeutung verloren. Zur weiteren Untersuchung des bei der schwedischen Probe (S. 227) erhaltenen Fällkupfers können, wenn dasselbe nicht rein ist, die Proben von Weil und Fleitmann mit Vortheil angewandt werden. Es sollen im Nachstehenden über diese vier Proben nähere Angaben gemacht werden.

Einfluss fremder Stoffe.

Fremde Metalle können bei diesen Proben einen störenden Einfluss ausüben und müssen deshalb diese vor Ausführung der Titrirung beseitigt werden. Wo es sich um die Herstellung ammoniakalischer Kupferlösungen handelt, wie bei der Parkes'schen und Pelouze'schen Probe, wirken Metalle schädlich, welche mit Ammoniak ebenfalls gefärbte Lösungen geben (Nickel färbt blauviolett, Kobalt roth, Chromoxyd in geringer Menge löslich mit pfirsichblüthrother Farbe). In solchem Falle fällt man das Kupfer zuvor aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff und beseitigt dadurch auch einen Mangan- und Zinkgehalt (S. 244), welcher bei der Cyankaliumprobe schädlich ist durch Aufnahme von Cyan gleichzeitig mit dem Kupfer. Eisenoxyd und Thonerde werden zwar durch Ammoniak gefällt, halten aber, in grösserer Menge vorhanden, bei ihrer voluminösen Beschaffenheit immer Kupfer zurück. Man macht diese Körper entweder durch Fällen mit Schwefelwasserstoff unschädlich oder löst den kupferhaltigen Eisenoxyd- und Thonerdeniederschlag nochmals in Salzsäure und fällt wieder durch Ammoniak, wobei das Kupfer in Lösung geht. Blei, Silber, Zinn und Antimon lassen sich bei den Lösearbeiten entfernen (Blei durch Schwefelsäure, Silber durch Salzsäure, Zinn

---

1) Mitchell, Practic. Assaying 1868, p. 355. Mohr, Lehrb. der Titrirmethode 1874, S. 214, 262, 319, 473, 665. B. u. h. Ztg. 1869, S. 45, 58, 117. 2) B. u. h. Ztg. 1869, S. 363. 3) Ebend. 1869, S. 11, 19, 302; 1877, S. 207. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 921. Dingl. 191, 147. 4) Liebig's Annal. 190, 251. Fresen. Ztschr. 17, 53. 5) Oest. Ztschr. 1881, Nr. 2. 6) B. u. h. Ztg. 1869, S. 19; 1877, S. 207. 7) Ann. d. Chem. u. Pharm. 98, 141. 8) Liebig's Annal. 92, 97. 9) Fresen. Ztschr. 9, 271. 10) Percy-Knapp, Metallurgie 1, 300. 11) Ann. d. Chem. u. Pharm. 91, 237. 12) Muspratt's Chem. 4, 21. 13) Ann. de chimie et pharm., Sér. 5, T. 3, p. 478. B. u. h. Ztg. 1875, S. 56.

und Antimon durch Salpetersäure); Arsen in geringen Mengen ist bei der Cyankaliumprobe nicht schädlich, wohl aber in grösseren Mengen und empfiehlt sich dann (bei der Pelouze'schen Probe auch bei geringeren Mengen) eine Ausfällung des Arsens durch Magnesiamischung (mit 101.5 g krystallisirtem Chlormagnesium, 200 g Chlorammonium und 400 g Ammoniak von 0.96 specifischem Gewichte im Liter) als arsensaure Ammoniak-Magnesia, welche häufig nicht abfiltrirt zu werden braucht. Kommen Eisen und Arsen zusammen vor, so schlägt sich durch Ammoniak arsensaures Eisenoxyd nieder, welches in Ammoniak mit brauner Farbe löslich, die Endreaction unsicher macht, namentlich bei der Cyankaliumprobe. Zur Erkennung der Anwesenheit von Kobalt oder Nickel braucht man nur die blaue ammoniakalische Kupferlösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu übersättigen, das Kupfer vollständig durch Zink auszufällen, die zurückbleibende Lösung einzudampfen und mit Ammoniak zu übersättigen, wo dann eine entstehende blaue Färbung auf Nickel, eine rothe auf Kobalt schliessen lässt. Künzel[1]) hat eine Titrirmethode für Kupfer und Nickel und für Kupfer und Zink angegeben (S. 287).

105. Fällungsanalyse: Pelouze's Probe mit Schwefelnatrium.[2]) Diese Probe beruht darauf, dass Kupfer aus einer blauen ammoniakalischen Lösung durch Einfachschwefelnatrium (S. 163) früher gefällt wird, als andere mitaufgelöste Substanzen (Zink, Nickel, Kobalt u. s. w.), unter Verschwinden der blauen Färbung. Die Fällung muss bei 60—80° C. der Kupferlösung geschehen, wo sich dann eine constante und sich leicht absetzende Verbindung von $5CuS + CuO$ erzeugt ($5Na_2S + 6CuO = 5CuS + CuO + 5Na_2O$). Die Resultate werden falsch, wenn das Schwefelnatrium höhere Schwefelungsstufen enthält. Es ist zweckmässig, stets abgemessene, dem ungefähren Kupfergehalt proportionale Mengen Ammoniak zur Uebersättigung anzuwenden. Von der Abscheidung schädlicher Substanzen (namentlich Ni, Co, Zn, As u. s. w.) war S. 248 die Rede.

Theorie.

Zur Herstellung des Titers der Normallösung löst man 1 g chemisch reines Kupfer (galvanisch niedergeschlagen, dann mit Salpetersäure gereinigt, abgewaschen und getrocknet) in Salpetersäure, fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu, verdünnt die blaue Lösung bis zu 200 ccm im graduirten Cylinder (Fig. 46, S. 113, oder Taf. VI, Fig. 110), bringt mit der Pipette (Fig. 56, S. 117) 20 ccm davon in einen Kolben, erhitzt diesen auf einem Drahtnetze bis zu der oben bezeichneten, mittelst eines Thermometers wahrzunehmenden Temperatur und fügt so lange Schwefelnatriumlösung nach ganzen ccm aus der Mohr'schen Quetschhahnbürette (Fig. 49, S. 115, oder Taf. VII, Fig. 135) oder der Stopfbürette (Taf. VI, Fig. 111) oder der Hahnbürette (Fig. 48, S. 114) hinzu, bis die blaue Färbung der Lösung völlig verschwunden ist, was man am besten gewahrt, wenn man das Feuer kurze Zeit wegthut und das Schwefelkupfer sich absetzen lässt. Man wiederholt dann diese Probe noch mehrere mal, jedesmal mit 20 ccm Kupferlösung, bis man völlig übereinstimmende Resultate erhält. Man lässt dann bei der zweiten

Herstellung der Normallösung.

1) Erdm. J. f. pr. Chem., Bd. 88, S. 486. B. u. h. Ztg. 1864, S. 52; 1871, S. 222. 2) Erdm. J. f. pr. Chem., Bd. 37, S. 449; Bd. 38, S. 407. Dingl. 102, 40.

Probe gleich aus der Bürette so viel Schwefelnatrium hinzu, dass nach dem ersten ungefähren Versuche das Kupfer nahezu ausgefällt ist und beendigt die Reaction durch jedesmaligen Zusatz von halben ccm Schwefelnatriumlösung. Aus der für 20 ccm Kupferlösung verbrauchten Menge Schwefelnatrium lässt sich nun leicht berechnen, wie viel man von letzterer zu 200 ccm Kupferlösung, welche 1 g Kupfer enthalten, verbrauchen würde; diese Zahl giebt den Titer der Schwefelnatriumlösung für 1 g Kupfer an und beträgt zweckmässig 50 — 60 ccm. Da eine zuletzt häufig eintretende grünliche Färbung der Lösung das Reactionsende undeutlich macht, so wendet man zweckmässig zur Erkennung desselben eine Tupfprobe an, entweder in Gestalt eines mit alkalischer Bleilösung getränkten Papieres, welches sich durch überschüssiges Schwefelnatrium schwärzt, oder eines Papieres, welches mit feuchtem weissem Schwefelzink überstrichen ist. So lange noch Kupfer in der Lösung, färbt sich das Papier schwarz durch Bildung von Schwefelkupfer. Dieser Indicator muss bei Vorhandensein von Nickel, Kobalt und Zink in der Lösung angewendet werden.

Haupt-probe.

Von der Probesubstanz löst man jetzt, je nach der Reichhaltigkeit, $^1/_2$—1 g und mehr in Königswasser, setzt zur Lösung Ammoniak im Ueberschuss, filtrirt bei entstandenem Niederschlage, wäscht ihn aus, löst denselben bei grösserem Eisengehalte nochmals in Säure, fällt abermals mit Ammoniak, filtrirt, verdünnt beide Filtrate zu 100 oder 200 ccm, nimmt davon mittelst der Pipette 20—40 ccm und behandelt die bis zu der oben bezeichneten Temperatur in einem Kolben erhitzte Flüssigkeit mit der titrirten Schwefelnatriumlösung bis zum vollständigen Verschwinden der blauen Farbe. Aus der verbrauchten Schwefelnatriummenge wird der Kupfergehalt berechnet. Durch einen zweiten Versuch mit derselben Menge Lösung wird das vorhergehende Resultat bestätigt. Will man die mit Ammoniak versetzte Lösung ohne Weiteres titriren, so braucht man den Niederschlag, wenn er nicht zu bedeutend, vor dem Zusatze von Schwefelnatrium gar nicht abzufiltriren.

Bei kupferarmem Probirgute fällt man das Kupfer zuvor aus schwefelsaurer Lösung durch metallisches Zink, löst den Niederschlag in Salpetersäure und verfährt weiter, wie oben angegeben.

Diese namentlich in England übliche Probe erfordert Uebung zur richtigen Erkennung des Reactionsendes, das erforderliche Erhitzen der Flüssigkeit ist lästig und der Titer der Schwefelnatriumlösung veränderlich, Uebelstände, an denen die nachfolgende und deshalb in neuerer Zeit häufig angewandte Cyankaliumprobe zum Theil nicht leidet. Nach Kirpitschoff ist der Fehler bei der Pelouze'schen Probe nicht grösser als 0.6 Proc.; bei einem Zinkgehalte braucht man etwas Schwefelnatrium mehr, als bei reinem Kupfer, welches mehr constant 2 Proc. der Kupfermenge beträgt. Zu Stadtbergen[1]) hat man aus eisenreichen Laugproben das Kupfer durch Eisen gefällt, ersteres in Salpetersäure gelöst und nach der Pelouze'schen Probe bestimmt.

Directe u. indirecte Proben.

106. Reductionsanalysen. Es sollen im Folgenden besonders Methoden näher berücksichtigt werden, welche durch den Wirkungs-

1) Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 16, 582.

werth der Maassflüssigkeiten den Kupfergehalt direct angeben (Proben von Parkes und Weil). Zwar sind manche indirecte Proben, bei denen der Kupfergehalt erst durch Bestimmung anderer Körper, wie Jod oder Eisen (jodometrische Proben, Chamäleonprobe von Fleitmann) ermittelt wird, ebenso genau, aber erstere bieten die Vortheile, dass jede Rechnung dabei überflüssig gemacht wird und Irrthümer leichter erkannt werden. Fleitmann's Probe kann jedoch in einzelnen Fällen wegen schnellen Verlaufes bei genauen Resultaten angebracht sein.

Theorie u. Werth der Probe.

1) Parkes' Probe mit Cyankalium.[1]) Von Parkes[2]) seit 1851 angewandt und von C. Mohr später empfohlen, beruht diese Probe darauf, dass man zu einer blauen ammoniakalischen Lösung des Kupfers Cyankaliumlösung hinzufügt, wobei erstere allmählich unter Bildung von Kupfercyanürkalium sich entfärbt und zuletzt ganz farblos wird ($4 CuN_2O_6 + 8 KCy + 2 Am_2O = 4 CuCy + 8 KNO_3 + 2 AmCy + 2 AmCyO$). Von schädlichen Metallen entfernt man auf S. 249 angegebene Weise Blei, Silber, Zinn und Antimon schon bei der Auflösung, Arsen, Nickel, Kobalt, Zink[3]) und Mangan durch besondere Operationen, namentlich letztere mittelst Fällung des Kupfers aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff (S. 244), Eisen oder Zink. Während Nickel und Kobalt mit Ammoniak störende gefärbte Flüssigkeiten geben, nimmt nach Kirpitschoff[4]) bei Gegenwart von Zink die Genauigkeit der Kupferbestimmung ab und es entspricht durchschnittlich 1 g Zink 0.24 g Kupfer. Nach Field[5]) ist bei einem Mangangehalte weniger Cyankalium zur Entfärbung nöthig, als wenn nur Kupfer allein vorhanden ist. Ausserdem besitzt die Probe noch besondere Fehlerquellen, welche darin liegen, dass sich beim Zusammenbringen von ammoniakalischer Kupferlösung und Cyankalium complicirte, der Rechnung sich entziehende Umsetzungen vollziehen (z. B. Bildung von Cyanammonium, Harnstoff, Oxalsäure etc.), welche einen verschiedenen Verbrauch an Maassflüssigkeit veranlassen, so z. B. das Cyanammonium, welches ähnlich wie das Cyankalium wirkt, nämlich reducirend auf das Kupfersalz, so dass man weniger Reagens verbraucht, als der vorzunehmenden Zersetzung entspricht und somit den Kupfergehalt etwas zu niedrig findet, wodurch den Hütten ein Remedium entsteht. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle sind verschiedene Vorschläge gemacht. Fleck[6]) z. B. will als Lösungsmittel kohlensaures Ammoniak anwenden und als Indicator Ferrocyankalium. Wie aber namentlich Versuche von Liebig[7]), Fresenius[8]), Wolfskron[9]), Schwarz[10]), Steinbeck[11]) und Ulbrich[12]) ergeben haben, erhält man für die Technik hinreichend genaue Resultate (bis 0.2—0.1 Proc. genau), wenn man bei Bestimmung des Titers der Normallösung und dem Titriren der Probelösung immer unter gleichen Umständen arbeitet, d. h. bei gleicher Menge und Stärke des zur Uebersättigung angewandten Ammoniaks, bei gleicher Säuremenge, gleichem Grade der Verdünnung u. a. Nach Fresenius ist namentlich auch die Menge

Einfluss fremder Metalle.

Fehlerquellen.

---

1) B. u. h. Ztg. 1861, S. 164; 1862, S. 346; 1863, S. 302; 1867, S. 102; 1869, S. 18; 1871, S. 222; 1872, S. 207, 347, 419. Oest. Jahrb. 20, 133. Percy, Metallurgy I, 479. Bemerkungen dazu von Liebig: Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 94, S. 198; von Strohmeyer: Bgwfd. 22, Nr. 33. 2) Fresen. Ztschr. 1872, S. 249 (Geschichtliches). 3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, S. 431 (Lafollye). Dingl. 204, 378 (Ivon). 4) B. u. h. Ztg. 1871, S. 222. 5) Fresen. Ztschr. 8, 465. 6) Polyt. Centr. 1859, S. 1313. B. u. h. Ztg. 1860, S. 180. 7) Ann. d. Chem. u. Pharm. von Liebig 95, 118. 8) Fresen. Ztschr. 2, 214. 9) Oest. Ztschr. 1865, Nr. 20. 10) B. u. h. Ztg. 1869, S. 18. 11) Ebend. 1879, S. 154, 162. 12) Fresen. Ztschr. 1881, S. 114.

anwesender neutraler Ammoniaksalze von Einfluss und nach Wolfskron giebt eine verdünntere Cyankaliumlösung bessere Resultate, als eine stärkere, Salpetersäure bessere, als Königswasser, und namentlich soll bei Zusatz von Schwefelsäure zur Salpetersäure das Reactionsende schärfer zu erkennen sein. Beim Titriren einer auf 60° C. erhitzten Lösung wird ein etwas geringerer Kupfergehalt als in der Kälte gefunden, und die Probe wird umständlicher. Steinbeck[1]) fand, dass bei gleichem Kupfergehalte 0.5 ccm mehr Cyankaliumlösung verbraucht wurden, wenn die Menge des freien und salpetersauren Ammoniaks verdoppelt wurde. In weit höherem Grade tritt dieser Einfluss ein, wenn gleichzeitig mehrere Ammoniaksalze, wie kohlensaures, schwefelsaures und salzsaures Ammoniak, vorhanden sind. Es empfiehlt sich deshalb nicht, das Eisen vom Kupfer aus salzsaurer Lösung durch Ammoniak zu trennen. Ein Bleigehalt alterirt den Wirkungswerth des Cyankaliums nicht; derselbe, durch Ammoniak ausgeschieden, lässt in der milchicht gewordenen Flüssigkeit das Reactionsende noch deutlich erkennen. Eine geringe Menge Zink, welche den Betrag von 5 Proc. vom Kupfergehalte nicht übersteigt, hat keinen Einfluss, welcher aber bei höherem Zinkgehalte wachsend hervortritt. Hinsichtlich des Einflusses der Temperatur beobachtete Steinbeck, dass sich bei gewöhnlicher Temperatur, bei 40° und bei 45° C., die verbrauchten Cyankaliummengen bei demselben Kupfergehalte verhielten wie 30 : 28.8 bis 28.9.

Nach Ulbrich sind zur Erlangung genauer Resultate folgende Bedingungen zu erfüllen:

a) Gleiche Mengen freier und an Kupfer gebundener Salpetersäure.

b) Gleiche Mengen freien Ammoniaks und von Ammoniaksalzen, und zwar letztere ein und dieselben.

c) Beim Verdampfen der Kupferlösung, eventuell durch vorheriges Verdünnen mit Wasser, muss dafür gesorgt werden, dass nach dem Titriren ein und dieselbe Menge Flüssigkeit erfolgt.

d) Der Zusatz von Cyankalium muss immer in gleicher Weise und innerhalb desselben Zeitraumes geschehen.

e) Der Kupfergehalt der Flüssigkeit bei der Titerstellung des Cyankaliums darf nicht erheblich vom Gehalte der zu analysirenden Flüssigkeit abweichen.

f) Die Bestimmung des Wirkungswerthes der Cyankaliumlösung und des Kupfergehaltes einer Substanz muss am gleichen Tage ausgeführt werden, weil sich der Titer der ersteren ändern kann.

Die allwöchentlich auf ihren Titer zu prüfende Normallösung wird am besten in einer dicht verschlossenen grünen Flasche, gegen Sonnenlicht geschützt, aufbewahrt.

Herstellung der Normallösung. Man löst 5 g möglichst frisches Cyankalium (wegen der Zersetzbarkeit und Bräunung desselben im Laufe der Zeit nicht mehr) in $^1/_4$ l Wasser, dann 1 g galvanisches Kupfer in Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak im weiter unten anzugebenden Verhältnisse, verdünnt auf 1 l, so dass 100 ccm der Lösung 0.1 g Kupfer enthalten, und stellt auf diese Menge den Titer der Cyankaliumlösung, indem man letztere so lange zur Kupferlösung aus einer Bürette tröpfeln

1) B. u. h. Ztg. 1869, S. 164.

lässt, bis deren blaue Farbe verschwunden ist und sich nur noch ein ganz helles Violett zeigt.

Hauptprobe.

Man löst je nach dem Kupfergehalte des Probirgutes

10 g	Erz u. s. w.	bei 0.1—1 Proc. Cu	
5 „	„ „	„ 1—5 „ „	
2.5 „	„ „	„ 5—30 „ „	
1—0.5 „	„ „	„ 30—80 „	und mehr

in Salpetersäure, verdampft bei einem Bleigehalte mit etwas Schwefelsäure nahe zur Trockne, verdünnt auf $^1/_4$ l mit Wasser, fällt (wenn obige schädliche Metalle, namentlich Ni, Co, Zn, Mn vorhanden sind) mit Schwefelwasserstoff (S. 244), filtrirt das Schwefelkupfer ab, wäscht mit angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser aus, spritzt das Schwefelkupfer vom durchgestossenen Filter in dieselbe Flasche, in der die Lösung geschah, erhitzt dasselbe mit 10 ccm Salpetersäure von 1.41 spec. Gew., bis der Schwefel sich kugelförmig abscheidet, fügt Ammoniak hinzu, bis ein Niederschlag erfolgt, dann noch 20 ccm kohlensaure Ammoniakflüssigkeit (1 : 10) — man hat auch wohl ein Becherglas mit zwei Marken über einander, und giebt dann bis zur unteren Salpetersäure und nach erfolgter Lösung bis zur oberen Ammoniakflüssigkeit —, filtrirt die klare Lösung vom Schwefel in ein Becherglas, behandelt den in der Flasche zurückgebliebenen Schwefel mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bis zum völligen Verschwinden, dampft im Sandbade zur Trockne, behandelt den Rückstand wie oben mit Wasser, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak und filtrirt zur Hauptflüssigkeit. Das Filter vom abgespritzten Schwefelkupfer breitet man in einem Becherglase aus, übergiesst dasselbe mit Wasser, fügt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, kocht etwas, fügt Ammoniak und kohlensaures Ammoniak hinzu, wie oben, filtrirt zur Hauptflüssigkeit, verdünnt dieselbe, welche schliesslich nur noch schwach nach Ammoniak riechen darf, auf $^1/_2$ l, entnimmt davon 20 ccm und titrirt mit Cyankaliumlösung bis zum Eintritt der Färbung von Hellviolett (am besten in einer Porzellanschale zu sehen), welche nach 1—2 Minuten verschwindet. Balling[1]) hat Tabellen zur bequemeren Berechnung des Kupfergehaltes entworfen.

Modification.

Um die oben (S. 251) angegebenen Uebelstände zu vermindern, welche durch das frei werdende Cyan veranlasst werden, auch um Eisenoxyd und Thonerde auf einfache Weise unschädlich zu machen, sowie die gleichen Bedingungen auf die Menge von Säure und Ammoniaksalzen, von denen nur Nitrat vorhanden, einhalten zu können, scheidet man das Kupfer zuvor durch Eisen oder Zink in metallischem Zustande aus und löst dasselbe dann für die Cyankaliumprobe in einer bestimmten Menge Salpetersäure. Proben dieser Art sind ausgebildet — auf Veranlassung eines Preisausschreibens der Mansfelder Gewerkschaft auf Entdeckung einer Kupferprobe für Kupferschiefer — von Kerl[2]) und Steinbeck[3]), welche Methoden im Wesentlichen nur darin abweichen, dass Ersterer das Erz durch Salzsäure und chlorsaures Kali zersetzt, dann das Kupfer durch Eisen ausfällt (um eine Nickelfällung

1) Oesterr. Jahrb. 1869/70, Bd. 20. Balling, Probirkunst, S. 276. 2) B. u. h. Ztg. 1868, S. 402; 1869, S. 11, 99. 3) Ebend. 1869, S. 99, 117, 154.

zu vermeiden, während Letzterer zur Zersetzung des Erzes Salzsäure und Salpetersäure anwendet und das Kupfer durch Zink niederschlägt nach dem S. 233 mitgetheilten Verfahren. Das aus ärmeren Schiefern erfolgte Kupfer löst man in 8 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, und setzt behufs Titration mit Cyankalium 10 ccm Ammoniak von 0.93 spec. Gew. mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, hinzu, während man bei reicheren Schiefern mit über 6 Proc. Cu dieses in 16 ccm Salpetersäure löst, die Lösung auf 100 ccm verdünnt und je 50 ccm davon mit 10 ccm Ammoniak versetzt. Von der Cyankaliumlösung entspricht 1 ccm zweckmässig 0.005 g Kupfer, so dass bei Anwendung von 5 g Erz 1 ccm verbrauchtes Reagens 0.1 Proc. Kupfer im Erze anzeigt. Diese Proben haben durch die galvanische Probe an Bedeutung verloren.

Theorie.

2) Weil's Probe mit Zinnchlorür.[1]) Dieselbe beruht darauf, dass eine mit Salzsäure angesäuerte grüne Kupferchloridlösung in Kochhitze von Zinnchlorür unter Verschwinden der grünen Farbe reducirt wird ($2 CuCl_2 + SnCl_2 = 2 CuCl + SnCl_4$). Bei dieser Reaction wirken besonders Eisenoxyd und Antimonsäure störend, indem dieselben ebenfalls durch Zinnchlorür reducirt werden; dann auch, weil sie gefärbte Lösungen erzeugen, Nickel und Kobalt. Letztere beiden, sowie Eisen, macht man durch Ausfällen des (dann wieder aufzulösenden) Kupfers durch Zink (S. 233) unschädlich. Auch kann man den Eisengehalt vorher durch Chamäleon[2]) bestimmen und in Abrechnung bringen. Bei Vorhandensein von Antimonsäure titrirt man dieselbe mit Kupferoxyd zusammen und lässt die Flüssigkeit etwa 12 Stunden stehen, wobei das Kupferoxydul wieder in Oxyd übergeht, während Antimonsäure unverändert bleibt. Titrirt man dann das Kupferoxydul nochmals, so ergiebt sich der Kupfergehalt und aus der Differenz der Antimongehalt. Arsen ist ohne Einfluss; Blei und Silber lassen sich beim Lösen abscheiden. Salpetersäure darf in der Lösung nicht vorhanden sein.

Verfahren.

Zur Herstellung der titrirten Zinnchlorürlösung, gegen Luftzutritt geschützt aufzubewahren (S. 37, 47), löst man 7.867 g reinen Kupfervitriol mit 2 g Kupfer in destillirtem Wasser und verdünnt auf $^1/_2$ l, wo dann 1 ccm = 0.004 g Kupfer entspricht. Man versetzt 25 ccm Kupferlösung mit 5 ccm Salzsäure, wobei die vorher blaugrüne Flüssigkeit eine rein grüne Farbe annimmt, und fügt nun so lange Zinnchlorür zur ins Kochen gebrachten Lösung hinzu, bis die Lösung wasserhell geworden. Als Indicator kann man auch nach dem Fertigtitriren einen Tropfen Quecksilberchloridlösung zusetzen, wo dann, sobald Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden, sich eine Trübung von Quecksilberchlorür bildet.

Zur Anstellung der Hauptprobe löst man 1 g und mehr Probesubstanz in Königswasser, dampft mit Schwefelsäure bis zum Erscheinen weisser Nebel ein, verdünnt mit Wasser, filtrirt, verdünnt das Filtrat auf $^1/_4$ l, fügt 5 ccm Salzsäure hinzu, titrirt mit Zinnchlorür wie oben, setzt, sobald das Reactionsende herangekommen, nochmals 5 ccm Salzsäure nach, um bei etwa hervortretender grünlicher Färbung diese mit

1) Fresen. Ztschr. 9, 297; 17, 438. 2) Oest. Ztschr. 1871, S. 129.

einigen Tropfen Zinnchlorürlösung zu beseitigen. Bei einem Eisengehalte der Lösung wird dieselbe auf Zusatz von Salzsäure gelbgrün bis gelb und auf Zusatz von Zinnchlorür allmählich rein grün. Wegen leichter Oxydirbarkeit des Kupferchlorürs muss das Titriren rasch geschehen, ohne das Kochen der Flüssigkeit länger zu unterbrechen und ohne nach dem jedesmaligen Zusatze von Zinnchlorür viel umzuschütteln. Für diese auf ungarischen Hütten ausgeführte Probe hat Balling in seiner Probirkunde S. 270 Berechnungstabellen mitgetheilt. — Zur Bestimmung eines Kupferoxydulgehaltes neben Kupferoxyd löst man die Substanz im Kohlensäurestrom und titrirt das Kupferoxyd mit Zinnchlorür; dann ermittelt man nach einer der gewichts- und maassanalytischen Methoden den ganzen Kupfergehalt und kann alsdann den Gehalt an Oxydul berechnen.

Theorie.

3) Fleitmann's Eisenchloridprobe.[1]) Diese Methode erfordert die Abscheidung des Kupfers nach schwedischer Methode am besten durch Zink (S. 233). Das Fällkupfer wird bei Luftabschluss (z. B. im Kolben mit Kautschukventil Fig. 42, S. 109) in mit Salzsäure versetzter Lösung von Eisenchlorid erhitzt, wobei dasselbe sich rasch löst und Kupferchlorür und Eisenchlorür entstehen ($Cu + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2FeCl_2$). Letzteres wird mit Chamäleon bis zur bleibenden röthlichen Färbung titrirt, wo dann 2 Aeq. Eisen (55.90) 1 Aeq. Kupfer (31.50) entsprechen. Die Titration des Kupfers auf diese Weise erfordert weniger Zeit, als das Trocknen u. s. w. des Fällkupfers bei der schwedischen Probe. Enthält die ursprüngliche Kupferlösung Salpetersäure, Wismuth oder Blei, welche bei der schwedischen Probe störend sind, so kann man Ammoniak im Ueberschuss zusetzen, filtriren und aus der ammoniakalischen Kupferlösung durch feinzertheiltes Zink Kupfer niederschlagen.

Verfahren.

Zur Herstellung der titrirten Chamäleonlösung löst man 4.5 g übermangansaures Kali in 1 l Wasser, was dann 1 ccm Eisen entspricht, wenn man 0.2—0.3 g Claviersaitendraht mit durchschnittlich 0.4 Proc. Kohlenstoff (also bei 0.2 g mit 0.1992 g Eisen) in einem mit 220 ccm Marke versehenen Kolben in verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss löst, abkühlen lässt, mit kaltem ausgekochtem Wasser auf 200 ccm verdünnt und zu 100 ccm Lösung so viel Chamäleonlösung zutröpfeln lässt, bis die Flüssigkeit in dem auf weisses Papier gestellten Kolben eine lichte Rosafärbung zeigt. Zweckmässig enthält 1 ccm Lösung 6—10 mg Eisen, wo dann 1 Tropfen Chamäleonlösung noch deutliche Färbung hervorbringt. Man kann den Chamäleontiter statt mit metallischem Eisen auch mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak ($FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$), welches 14.286 Proc. Eisen enthält, herstellen. — Die Auflösung des metallischen Kupfers in der Eisenchloridlösung bietet keine Schwierigkeit und erfolgt rasch.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 98, 141.

3. Capitel.

Colorimetrische Proben.

Nasse Proben.

107. Allgemeines. Unter der Voraussetzung, dass gleich stark gefärbte ammoniakalische Kupferlösungen bei gleichem Volum in demselben gleiche Kupfermengen enthalten, vergleicht man die blauen Farbenschattirungen gleichdicker Schichten der zu untersuchenden Flüssigkeiten (Probelösungen) mit gleichdicken Schichten von Muster- oder Normalflüssigkeiten, welche in einem gewissen Volumen eine bekannte Kupfermenge haben.

Von Heine[1]) ursprünglich in Deutschland seit 1839 (von Keates schon seit 1830 in England) nur für kupferarme Substanzen (Schlacken, Kupferschiefer u. s. w.) angewandt, ist das Princip dieser Probe von Jacquelin[2]), v. Hubert[3]) und Müller[4]) erweitert und auch für kupferreichere Substanzen angepasst worden. Obgleich für letztere, wie die Mittheilungen v. Hubert's[5]) beweisen, sehr genaue Resultate erhalten werden können, so zieht man doch zur Bestimmung grösserer Kupfergehalte meist eine gewichtsanalytische Bestimmung vor, weil es dabei namentlich weniger Geräthschaften bedarf und verschiedene Individuen gegen die Farben verschieden empfänglich sind, auch die blaue Farbe des Kupferoxydammoniaks in Folge noch nicht genau gekannter Einflüsse sich zuweilen mehr oder weniger ins Grünliche neigt, was die Beobachtung erschwert. Nach Müller[6]) steht die Färbung im engsten Zusammenhange mit der verbrauchten Ammoniakmenge und die grünlichblaue Färbung macht sich um so bemerklicher, je grösser der Ammoniaküberschuss oder je mehr Ammoniaksalze in Lösung. Derselbe empfiehlt deshalb, sich einer titrirten Ammoniaklösung zu bedienen und anzumerken, wieviel Volumina Ammoniak nach Neutralisation der freien Säure verbraucht sind. Salpetersaure Kupferoxydlösung giebt eine intensiver blaue Färbung, als schwefelsaure; eine salzsaure Lösung erscheint mehr grünlich, weshalb man zum Auflösen der Salpetersäure den Vorzug giebt. Nach einiger Zeit werden selbst rein blaue, namentlich die schwächeren Normallösungen durch Ammoniakverflüchtigung bei dem öfteren Oeffnen der Flaschen grünlich und verlieren an Intensität, weshalb sie von Zeit zu Zeit frisch bereitet werden müssen, falls ein Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure und frischem Ammoniak nichts hilft. Auch organische Stoffe alteriren die Farbe, wenn z. B. das ausgefällte, Schwefelkupfer enthaltende Filter nicht erst verbrannt wird, sondern direct mit Salpetersäure in Berührung kommt, oder wenn man rohe, Bitumen enthaltende Kupferschiefer statt gebrannter anwendet.

---

1) Bgwfd. 1, 33; 17, 405. 2) Dingl. 112, 38. Erdm. J. f. pr. Chemie 46, 174. Bgwfd. 11, 800. 3) v. Hubert, Anleitung, durch Colorimetrie den Kupfergehalt von Erzen und Hüttenproducten schnell und genau zu ermitteln. Wien 1854. B. u. h. Ztg. 1849, S. 677; 1851, S. 804. 4) Müller, das Complementair-Colorimeter. Chemnitz 1854. Bgwfd. 17, 406; 18, 101, 117. Erdm. J. f. pr. Chemie 60, 474. Baylay, colorim. Bestimmung des Kupfers durch das Reflectionscuprimeter in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, Nr. 13, S. 1486. Fresen. Ztschr. 1880, S. 470. Wolff's Colorimeter in Chemik.-Ztg. 1879, Nr. 47. 5) Schemnitzer u. Leoben. Jahrb. XIV, 1865, S. 187. 6) Bgwfd. 18, 118; 19, 8.

Statt dieser veränderlichen Normallösungen hat Dehnes[1]) blaue Kobaltgläser angewandt, deren Farbenton mit ammoniakalischen Kupferlösungen von bestimmtem Gehalte übereinstimmt.

Da Nickel, Kobalt und arsensaures Eisenoxyd mit Ammoniak gefärbte Lösungen geben, so muss das Kupfer, wie bei den volumetrischen Proben (S. 248), durch Schwefelwasserstoff oder unterschwefligsaures Natron aus saurer Lösung ausgefällt und das ausgewaschene Schwefelkupfer behufs der colorimetrischen Prüfung wieder aufgelöst werden. Auch führt ein solches Ausfällen des Kupfers durch Schwefelwasserstoffgas oder aus schwefelsaurer Lösung durch Eisen oder Zink zu genaueren Resultaten, wenn viel Eisen und Thonerde vorhanden, welche beim Fällen mit Ammoniak viel Kupfer zurückhalten.[2]) Jacquelin und Hubert machen Nickel und Kobalt dadurch unschädlich, dass sie die Lösung bis zum Aufhören des Brausens nach und nach mit kohlensaurem Kalk (Marmor) versetzen und im Sandbade etwas erwärmen, wobei Nickel und Kobalt in Lösung bleiben, Kupfer aber als Carbonat gefällt wird. Dasselbe wird in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak im Ueberschusse, dann mit etwas kohlensaurem Kali versetzt, wobei sich das Mangan abscheidet, wenn dasselbe in der ursprünglichen Lösung als Oxyd vorhanden war.

Bleireiche Substanzen mit geringen Kupfergehalten (Blei, Glätte u. s. w.) werden in grösseren Mengen (bis 50 g und mehr) in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft und erst die Lösung davon mit Ammoniak behandelt, wenn kein grösserer Eisengehalt vorhanden, sonst fällt man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und titrirt das Eisen wohl mittelst Chamäleons.[3]) Scheidet man das Blei nicht durch Schwefelsäure ab, so ist eine geringe Menge davon in Ammoniak löslich und giebt beim Verdünnen mit nicht ganz kohlensäurefreiem Wasser eine Trübung, die sich vermeiden lässt, wenn man dem zur Lösung des Kupfers dienenden Ammoniak etwas kohlensaures Ammoniak zusetzt und filtrirt oder dem zur Verdünnung dienenden Wasser etwas Ammoniak zufügt. Beim Auflösen von bleihaltigen Substanzen in concentrirter Salpetersäure scheidet sich in der Säure unlösliches Bleinitrat in krystallinischem Zustande ab, verschwindet aber beim Zusatze von destillirtem Wasser, als darin löslich.

In Säuren unlösliche Substanzen, z. B. manche Schlacken, müssen mit Kalinatron aufgeschlossen (S. 38) und zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne gedampft werden. Kupferschiefer brennt man zur Entfernung des Bitumens zweckmässig vorher. Es empfiehlt sich, die Proben immer unter gleichen Verhältnissen anzustellen, namentlich die Säure- und Ammoniakmengen nach ccm zuzusetzen.

Am häufigsten von den colorimetrischen Proben wird die Heine'sche zur Bestimmung geringer Kupfergehalte unter $^1/_2$ Proc. angewandt, zuweilen für grössere Gehalte auch die Jacquelin-Hubert'sche. Müller's Verfahren, obgleich sehr genau, erfordert einen nicht billigen Apparat, ein Complementaircolorimeter, und das Verfahren damit beruht auf der Neutralisation der blauen Farbe der Kupferlösung

1) Dingl. 172, 440. 2) Bgwfd. 17, 409. 3) Fresen. Ztschr. 3, 490.

durch eine complementair gefärbte (orangefarbene) Glasplatte. Man misst die Höhe der Flüssigkeitssäule nach Millimetern, bei welcher die fernrohrartig auf und nieder zu schiebende, auf einem Rohre befestigte Glasplatte mit der Kupferlösung Weiss giebt. Man misst dann im Apparate selbst das Volum der Flüssigkeit und berechnet den Kupfergehalt aus dem umgekehrten Verhältnisse, in welchem der Gehalt der färbenden Substanz zu den wirksamen Flüssigkeitssäulen steht. — Wagner[1]) hat die Empfindlichkeitsgrenzen des Kupfers gegen mehrere Reagentien bestimmt und darauf eine Methode zur annähernden Bestimmung desselben basirt. Es waren noch nachweisbar durch Blutlaugensalz $^1/_{200}$ mg, durch Ammoniak $^1/_{25}$ mg und durch xanthogensaures Kali $^1/_{900}$ mg Kupfer.

Trockener Weg.

Seltener kommen colorimetrische Proben auf trockenem Wege zur Anwendung behufs Schätzung eines Kupfergehaltes im Werkblei. Beim Abtreiben desselben wird je nach dem Kupfergehalte die Kapelle hell- bis dunkelgrün gefärbt, während sie bei fehlendem Kupfergehalte von Bleioxyd rein gelb erscheint. Man treibt nun Bleie mit bestimmten Kupfergehalten ab und benutzt die Kapellen zur Vergleichung mit anderen, auf denen Blei mit unbekanntem Kupfergehalte abgetrieben ist. Auf der letzten Pariser Ausstellung hatte die chemische Fabrik zu Moldava solche Kapellen ausgestellt, welche einen Kupfergehalt von 1.6, 1.4 u. s. w. herab bis 0.0 Proc. nachwiesen.

Heine's Probe.

108. Heine'sche Probe für kupferarme Substanzen (Kupferschlacken, Kupferschiefer, Blei, Bleiglätte, Eisen, Eisensteine u. s. w.).

Herstellung d. Normallösungen.

Zur Herstellung der Normallösungen (Musterflüssigkeiten) löst man z. B. zunächst 0.5 Pfd. (0.025 g) chemisch reines (galvanisches) Kupfer in einer porzellanenen Apothekermensur von 4 Unzen (120 g = 120 ccm) Wasserinhalt in einigen Tropfen reiner Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, verdünnt die Lösung mit destillirtem Wasser bis zur Marke, thut diese Lösung in ein oblonges Probeglas (Taf. VI, Fig. 107), verschliesst dasselbe dicht und bemerkt darauf 0.5 à 4, d. h. 0.5 Pfd. (Proc.) Kupfer in 4 Unzen Flüssigkeit. Auf dieselbe Weise bereitet man weitere Normallösungen jedesmal von 4 Unzen Volumen mit 0.4, 0.3, 0.2 und 0.1 Pfd. oder resp. 0.02, 0.015, 0.01 und 0.005 g Kupfer, thut dieselben in die Mustergläser und verschliesst sie nach der Signirung gut. Leplay bereitet Musterflüssigkeiten mit einem Gehalte von 0.001, 0.002, 0.003 und 0.004 g auf 25 ccm; Percy nimmt den geringsten Gehalt zu $^1/_{10}$ Grain = 0.0065 g. Statt der Porzellanmensur kann man auch einen graduirten Glascylinder anwenden und braucht auch die Kupfermengen nicht einzeln abzuwägen, was namentlich bei den kleineren umständlich ist, sondern man löst eine abgewogene grössere Menge Kupfer und verdünnt die Lösung zu multipeln Volumen, um die obigen Abstufungen im Kupfergehalte bei gleicher Volumgrösse zu erzielen.

Nach Wagmeister[2]) muss man sich bei Bereitung der Normallösung chemisch reiner Reagentien bedienen, indem z. B. ordinäres Ammoniak die Lösung meist etwas grünlich färbt. Denselben Farbenton

1) Fresen. Ztschr. 20, 349. 2) Oest. Ztschr. 1865, S. 270.

veranlasst ein Ueberschuss von Ammoniak, welcher dann durch einige Tropfen Salpetersäure wieder in reines Lasurblau umzuändern ist. Bei häufigem Gebrauche muss die Normallösung öfters frisch bereitet werden, weil in der Wärme, sowie auch durch Verdunsten von Ammoniak die Farbe wechselt, indem geringe Mengen im Kupfer vorhandenes Eisen ausgefällt werden. Die zum Lösen angewandte Säure übt nach Demselben keinen Einfluss auf den Farbenton aus.

Herstellung der Probelösung.

Das Probirgut (1 Probircentner und mehr) wird mittelst Salpetersäure oder Königswasser zersetzt (nöthigenfalls z. B. bei Schlacken vorher aufgeschlossen und das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt), die freie Säure etwas verdampft, die Lösung mit Ammoniak wenig übersättigt, in die 4 Unzenmensur filtrirt und der Rückstand gehörig ausgewaschen. Bei viel Eisen und Thonerde (S. 257), welche beim Fällen mit Ammoniak Kupfer zurückhalten (z. B. bei Proben unter 5 Proc. Kupfer 0.2—1.0 Proc., bei kupferreicheren Proben mehrere Procent), muss der Niederschlag noch ein- oder zweimal aufgelöst, von Neuem mit Ammoniak gefällt und etwas erwärmt werden. Man gleicht einen Kupferrückhalt im Eisenoxyde wohl dadurch aus, dass man bei Herstellung der Musterflüssigkeiten zum Kupfer Eisen in solcher Menge zusetzt, dass sie ungefähr dem Eisengehalte des Probirgutes entspricht (Schlackenproben in Swansea), wo dann von der Normalflüssigkeit im Eisenoxydhydrate ebenso viel Kupfer zurückgehalten wird, wie bei den Probeflüssigkeiten. Auch bei Anwendung zu heissen oder kalkhaltigen Wassers zum Aussüssen des Niederschlages bleibt Kupfer in demselben zurück, indem unter Verflüchtigung von Ammoniak sich basisches Kupfersalz und Kupferoxydhydrat ausscheiden. Man muss deshalb zuletzt mit schwach ammoniakalischem Wasser aussüssen. Ist beim Auflösen ein Ueberschuss von Säure angewandt, so braucht man mehr Ammoniak zur Uebersättigung und das Kupfer geht vollständiger in Lösung. Nimmt man zu viel Ammoniak, so entsteht, wie bemerkt, grünlicher Farbenton und beim Erhitzen scheidet sich unter Entstehung einer lasurblauen Lösung Eisenoxydhydrat aus. Grünliche und schmutzige Farben entstehen auch bei Vorhandensein von Chrom, Nickel, Kobalt und Mangan, weshalb man in solchem Falle, sowie auch bei stark eisen- und thonerdehaltigen Proben besser das Kupfer aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt, aussüsst und wieder auflöst. Lockeres, filziges Filtrirpapier giebt auch leicht unreine Lösungen.

Man misst jetzt das Filtrat in der in $^1/_4$ Unzen eingetheilten Mensur, thut dasselbe in ein oblonges Probeglas von denselben Dimensionen, wie das für die Musterflüssigkeiten, und vergleicht nun die Intensität seiner Farbe mit der der verschiedenen Musterflüssigkeiten, indem man beide nebeneinander gebrachte Gläser am Halse fasst und sie mit der schmalen Seite, so dass man die dickste Flüssigkeitssäule erhält, gegen weisses Papier oder gegen mit Bleiweiss angestrichene Fensterscheiben beobachtet. Stimmt die Farbenintensität der Probelösung mit einer der Musterlösungen überein, so kann man ohne Weiteres den Kupfergehalt in der angewandten Menge Probirgut aus dem Volumen der Probirgutflüssigkeit und dem Kupfergehalte der Musterflüssigkeit finden. Erhielt man z. B. von 1 Probircentner Sub-

stanz 3.5 Unzen ammoniakalische Lösung und war deren Intensität gleich der Musterflüssigkeit mit 0.3 Pfd. Kupfer in 4 Unzen, so ergiebt sich der Kupfergehalt in 1 Ctr. Probirgut nach der Proportion 4 Unz.: 0.3 Pfd. = 3.5 Unz. : x = 0.26 Pfd. = 0.26 Proc.

War die Probeflüssigkeit intensiver, als die intensivste Musterflüssigkeit, so muss erstere in Mensuren von 8 und 16 Unzen Inhalt oder im graduirten Glascylinder soweit verdünnt werden, bis ihre Intensität mit einer der Musterflüssigkeiten übereinstimmt, wo sich dann aus dem gemessenen Volum der ersteren und dem Gehalte der letzteren in vorhinniger Weise der Kupfergehalt der angewandten Probemenge durch Rechnung ergiebt.

Bei diesem Verdünnen kann die Lösung ihre Färbung etwas verändern und in Folge einer geringen Zersetzung des ammoniakalischen Kupfersalzes durch Wasser grünlich werden. Ein paar Tropfen Ammoniak stellen dann die Farbe wieder her und machen sie etwas dunkler, bei zu viel Ammoniakzusatz wird die Lösung wieder grünlich und nicht dunkler. Durch Nichtbeachtung dieser Vorsichtsmaassregel erhält man zu geringe Gehalte. Beim Verdünnen mit gewöhnlichem Wasser tritt, wenn Spuren von Blei in der ammoniakalischen Flüssigkeit enthalten sind, eine Trübung von kohlensaurem Blei ein; man bringt dann die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum und filtrirt nochmals, ohne dann aber von Neuem zu verdünnen, oder verfährt nach S. 257. War die Probelösung so schwach gefärbt, dass sie der Intensität der schwächsten Musterflüssigkeit nicht gleich kommt, so muss man erstere entweder eindampfen oder besser eine neue Probe mit einer grösseren Menge Probirgut anstellen.

Genauigkeit.

Nach dieser Probe lässt sich noch ein Kupfergehalt von 0.05 Proc. sicher ermitteln; bei den stärkeren Musterflüssigkeiten beträgt der Beobachtungsfehler bis 0.03 Proc., bei den schwächeren kaum 0.025 Proc., nach Aubel[1]) selbst nur 0.0015 Proc. Leplay fand in 1 g Kupferschlacken vom englischen Flammofenprocesse $\frac{1}{2}$—1 mg Kupfer. Bei kupferreicheren Substanzen werden die Flüssigkeiten zu stark blau gefärbt und damit wachsen die Beobachtungsfehler bedeutend. Wollte man diesem Uebelstande durch starke Verdünnung abhelfen, so würde ein kleiner Fehler bei Beobachtung der Intensität sich sehr stark multipliciren und das Resultat ebenfalls sehr ungenau machen. Man geht deshalb bei der Kupferbestimmung nach dieser Probe im Centner Probirung meist nicht viel über 1 Pfd. = 0.05 g und wendet für höhere Kupfergehalte besser eine andere Probe an.

Beispiele.

Nach der Heine'schen Probe prüft man u. a. zu Oker am Unterharze kupferarme Producte (Schlacken, Bleierze, arme chlorirend geröstete Erze, Extractionsrückstände von kupferarmen, schwefelkiesreichen Erzen); z. B. werden Proben von chlorirend gerösteten Erzen erst mit Wasser extrahirt, dann mit verdünnter Schwefelsäure und zuletzt mit Königswasser. Die erhaltenen drei Flüssigkeiten werden colorimetrisch untersucht.

Im Mansfeld'schen wendet man zur genauen Bestimmung des

1) Berggeist 1867, Nr. 27, S. 115.

Kupfergehaltes der Kupferschiefer die elektrolytische Probe an (S. 240), controlirt aber auf den Rohhütten die ankommenden Massen öfters colorimetrisch auf ihren Kupfergehalt. Zur Erzielung einer Durchschnittsprobe (das frühere Probeschmelzen in kleinen Schachtöfen (S. 225) ist der unsicheren Resultate wegen aufgegeben) wird das zu probirende Haufwerk bis zur Wallnussgrösse zerkleinert, durcheinander gemengt, zu einem annähernd quadratischen Haufen von etwa 15 cm Höhe ausgebreitet und eine Kreuzungsprobe in der Breite einer Schaufel einmal parallel den Seiten, dann nach den beiden Diagonalen genommen. Das nach der Kreuzung übrigbleibende Material wird nochmals gehörig durchgearbeitet, wieder zu einem quadratischen Haufen formirt und jetzt nur nach beiden Diagonalen Probe genommen. Die drei ausgeschaufelten Proben werden jede für sich weiter zerkleinert und verjüngt und das letzte feine Probirgut in kleinen Blechkapseln dem Laboratorium übergeben.

Zur Anfertigung der colorimetrischen Probe wird das abgewogene Probirgut im Porzellantiegel unter häufigem Umrühren calcinirt, nach dem Abkühlen in einem Becherglase mit Salpetersäure und einigen Tropfen Schwefelsäure auf dem Sandbade zur Trockne eingedampft, hierauf in einem calibrirten Becherglase bis zu einer bestimmten Marke mit Ammoniak und Wasser versetzt, filtrirt, das Filtrat in ein Probeglas von 200 ccm Inhalt gegossen und der Farbenton nach seiner Intensität mit Gläsern von gleicher Grösse, gefüllt mit Normallösungen von bekanntem Kupfergehalte, verglichen u. s. w. Man erfährt so den Kupfergehalt der schmelzwürdigen Schiefer (durchschnittlich 2.5—3 Proc. Cu und 0.015 Proc. Silber) für ungefähre Ermittelungen hinreichend genau.

109. Jacquelin-Hubert's Probe für kupferreichere und kupferärmere Substanzen.

Darstellung d. Normallösung.

Nach dieser von Jacquelin angegebenen, von v. Hubert weiter ausgebildeten und in seiner Schrift (S. 256) ausführlich beschriebenen Probe bereitet man die Normallösung unter den im vorigen § angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf die Weise, dass man 0.5 g chemisch reines Kupfer in verdünnter Salpetersäure löst, Ammoniak im Ueberschusse zusetzt, mit destillirtem Wasser bei 12° C. auf 1 l = 1000 ccm verdünnt und die nöthigenfalls filtrirte Lösung in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt.

Bereitung der Probelösung.

Behufs Bereitung der Probeflüssigkeit bringt man bei Substanzen mit 1.5 Proc. Kupfergehalt und darüber 2 g, bei ärmeren 5 g in ammoniakalische Lösung und verdünnt diese bei einem Gehalte über 5 Proc. auf 200, bei 2—5 Proc. auf 150, unter 2 Proc. auf 100, 90, 80, 60 oder 50 ccm je nach der Intensität der Farbe. Bei sehr geringen Kupfermengen muss man die Lösung auf ein geringeres Volumen abdampfen.

Vergleichg. d. Flüssigkeiten.

Man ermittelt zunächst, ob die Probeflüssigkeit dunkler oder heller ist, als die Musterflüssigkeit, in der Weise, dass man von beiden einen Theil in je eine Glasröhre von 9 mm lichter Weite, 12 cm Länge und gleicher Wandstärke thut und beide Röhren so vor ein Stück weisses Papier hält, dass sie fest an demselben anliegen, gleiche parallele Lage

haben, unter einem Winkel von 45° geneigt sind und directes Licht, nicht Schatten, darauf fällt.

1) *Die Probeflüssigkeit ist dunkler als die Musterflüssigkeit.* Mittelst einer Pipette bringt man 5 ccm Musterflüssigkeit mit 0.0025 g Kupfer in eine unten geschlossene Glasröhre von 7 mm lichter Weite und 12 cm Länge; dann nimmt man 5 ccm Probelösung und verdünnt sie in einem Becherglase mit so viel Wasser, dass sie, in eine gleiche Röhre wie die Musterflüssigkeit gethan, genau deren Farbenintensität zeigt. Bei kupferreicheren Substanzen erzielt man bei dieser Vergleichung grössere Genauigkeit, wenn man die Probeflüssigkeit so weit verdünnt, dass ihre Intensität noch um ein Minimum dunkler ist, als diejenige der Normallösung, dann behutsam tropfenweise Wasser zusetzt, bis ihre Intensität so wenig als möglich lichter als die der Normallösung wird und dann den Durchschnitt beider Volumina nimmt. Dann misst man das Volum der verdünnten Probeflüssigkeit nach ccm in einer graduirten Röhre von 9 mm lichter Weite und 50 cm Länge. Von ihrem unteren geschlossenen Ende bis zu einem Striche enthält die Röhre gerade 5 ccm und von da nach aufwärts ist sie noch in 28 ccm und deren Zehntel getheilt.

Hat man nun z. B. von 2 g Probesubstanz 200 ccm Probelösung erhalten und sind 5 ccm davon auf 8.2 ccm verdünnt, bis dieselben gleiche Intensität wie die Musterflüssigkeit zeigen, so erhält man den procentischen Kupfergehalt nach folgendem Ansatze:

x	100 g
2	200 ccm Probeflüssigkeit
5	8.2 ccm verdünnte Probeflüssigkeit
5	0.0025 g Kupfergehalt
x	= 8.2 Proc. Kupfer.

2) *Die Probeflüssigkeit ist heller als die Musterflüssigkeit.* Man verdünnt 5 ccm der Musterflüssigkeit, bis ihre Intensität der der auf ein bestimmtes Volum gemessenen Probeflüssigkeit gleich ist, wobei man sich zur Vergleichung etwas weiterer Röhren von 9 mm lichtem Durchmesser bedient. Erfolgten z. B. von 2 g Einwage 150 ccm Probeflüssigkeit und mussten zur Erzielung gleicher Intensitäten 5 ccm Musterflüssigkeit auf 8.4 ccm verdünnt werden, so findet sich der procentale Kupfergehalt nach dem Ansatze

x	100 g
2	150 ccm Probelösung
8.4	5 ccm Musterflüssigkeit
5	0.0025 g Kupfer
x	= 2.205 Proc. Kupfer.

Man kann bei dieser, z. B. zu *Agordo*[1]) ausgeführten Probe nach v. *Hubert* noch 0.1 Proc. Kupfer scharf bestimmen und nach dessen weiteren Untersuchungen[2]) giebt dieselbe von der genauen Gewichtsanalyse kaum abweichende Resultate.

1) Ann. d. min. 1855, VIII, 488. 2) Schemnitzer u. Leoben. Jahrb. 1865, XIV, 187.

Wagmeister's Erfahrungen.

Nach Wagmeister[1]) wiegt man zweckmässig für die ärmsten Geschicke 5, für $1^1/_2$—$2^1/_2$ procentige 3, für $2^1/_2$—25 procentige 2, für 25—45 procentige $1^1/_2$ und für Gehalte darüber 1 g Probirgut ein und erhält je nach der Grösse der Einwage und je nachdem man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt hat oder nicht, Lösungen von 30 bis 300 ccm Volum. Intensiv gefärbte Lösungen, z. B. bei einer Einwage von 1 g bei über 50 procentigen Erzen erhaltene, verdünnt man zweckmässig auf 500 ccm und bringt dann bei der Vergleichung 5 ccm auf die gleiche Intensität mit der Normallösung. Auch geringe Volumina zu concentrirter Lösungen von minder reichen Substanzen sind ebenso zu behandeln.

Die Normallösung für die reichsten und ärmsten Substanzen enthält zweckmässig 0.5 g Kupfer auf 1 l Flüssigkeit; man kann sich jedoch zur Controle und für sehr arme Proben einer solchen mit nur 0.3 g Kupfer im Liter bedienen.

Behufs Vergleichung der Probeflüssigkeit mit der Normallösung bedient man sich 6—7 mm weiter Röhren von dünnem Glase, wenn erstere dunkler gefärbt ist, als letztere. Ohne abdampfen zu müssen, lassen sich die lichtesten Lösungen mit Sicherheit in Röhren von 12 bis 15 mm Weite und dünnem Glase bestimmen. Zweckmässig benutzt man zur Controle mehrere Röhrenpaare von engerem und weiterem Durchmesser, sowie von dünnerem und stärkerem Glase. Die runde Gestalt der Röhren stört bei richtiger Haltung derselben gegen das einfallende Licht wenig oder gar nicht, jedoch möchte das Vergleichen in oblongen Gläsern (S. 258) leichter und bequemer sein. Hinsichtlich der Vorsichtsmaassregeln beim Verdünnen ist das früher (S. 259) Bemerkte zu beobachten.

Bei hinreichender Uebung erlangt man mittelst dieser Probe Resultate, welche den Kupfergehalt mit Sicherheit bis auf nachstehende geringe Differenzen ergeben:

Gehalt.	Differenz.
ärmste E. bis 1 Proc.	0.01 Proc.
1— 2 „	0.03 „
3— 5 „	0.04 „
5—10 „	0.06 „
20—30 „	0.15 „
40—50 „	0.30 „
50 und darüber	0.3 —0.5 „

Zur sichereren Vergleichung der Farben stellt man wohl die beiden quadratischen Gläser mit den zu vergleichenden Flüssigkeiten hinter in einem Papierschirme quadratisch ausgeschnittene Oeffnungen und richtet ein Fernrohr auf dieselben, wo die Quadrate dann näher neben einander rücken. Bischof[2]) hat einen kastenförmigen Apparat von 26 cm Länge und 15 cm Höhe construirt, in welchen die zu vergleichenden, in zwei Proberöhrchen befindlichen Flüssigkeiten mitten eingesetzt werden. Durch einen an dem einen Ende des Kastens befindlichen weissen Papierstreifen fällt zerstreutes Licht ein und geht durch zwei in einer Scheidewand angebrachte schmale Spalten durch die Kupferlösungen; durch eine runde Oeffnung an der entgegen-

1) Oest. Ztschr. 1865. S. 270. 2) Dingl. 184, 433.

gesetzten Seite des Kastens sieht man in den dunklen Raum und kann dabei die Farbennuancen mit grosser Schärfe vergleichen.

Heine's Urtheil.

Heine[1]) zieht für ärmere Substanzen sein Verfahren dem v. Hubert'schen vor, weil man nach ersterem noch 0.03 Proc., nach letzterem nur bis 0.3 Proc. Kupfer bestimmen kann; auch die oblonge Form der Gläser bietet Vortheile vor den Röhren dar, in welchen, wenn dünnere Schichten zu beobachten sind, leicht das Licht zerstreut und Schatten hervorgerufen wird.

Eggertz' Verfahren.

Eggertz[2]) wendet zur Bestimmung eines geringen Kupfergehaltes in Eisen, Stahl und Eisenerzen nachstehendes Verfahren an: 1 g Eisen wird in 2 ccm mit 10 ccm Wasser verdünnter Schwefelsäure von 1.83 spec. Gew. gelöst, die Flüssigkeit auf 30 ccm verdünnt und durch Schwefelwasserstoff oder in auf 50 ccm verdünnter Lösung das Kupfer durch 2 ccm gesättigter Lösung von unterschwefligsaurem Natron als Schwefelkupfer gefällt, dieses nach dem Auswaschen und Trocknen sammt Filter in einem Porzellantiegel geglüht, der oxydische Rückstand in $^1/_2$—1 ccm Königswasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade fast zur Trockne gedampft, ein wenig Ammoniak zugesetzt, ein noch entstehender geringer Eisenniederschlag auf ein kleines Filter gebracht und dieses mit Wasser ausgewaschen, dem man $^1/_4$ Ammoniak zugesetzt hat. Ist das Filtrat blauer als die Normallösung, so filtrirt man dasselbe gleich nebst dem Waschwasser in die Bürette; schwach blau gefärbtes Filtrat wird zur Trockne gedampft, der Rückstand in ein wenig Ammoniak gelöst und die Lösung in die Bürette gethan.

Von Eisenerzen löst man 1 g in 10 ccm Salzsäure und 5 ccm Salpetersäure, dampft mit 3 ccm Schwefelsäure zur Trockne, löst auf und verfährt weiter, wie eben angegeben.

Die Normallösung wird durch Auflösung von 0.1 g Kupfer in 1 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. und 2 ccm Salzsäure von 1.12 spec. Gew. bereitet; dazu kommen 125 ccm Ammoniak von 0.95 spec. Gew. und 372 ccm Wasser von 15° C., so dass in 5 ccm der Lösung 0.001 g Kupfer enthalten sind. Auch macht man wohl zum Probiren von Kupfererzen Normallösungen mit 0.001 g Kupfer in 10 und in 2 ccm. Diese Normallösung wird in eine zugeblasene Glasröhre eingeschlossen und die Probelösung in eine gleichweite und gleichwandige Bürette aus demselben Glase gethan. Zeigt sich nun, wenn man beide Röhren auf ein weisses Papier legt, die Probelösung dunkler, als die Normallösung, so verdünnt man sie mit ammoniakalischem Wasser (3 Thle. Wasser und 1 Thl. Ammoniak bei 15° C.) bis zu gleicher Farbenintensität und berechnet dann aus dem Volumen der Probeflüssigkeit und dem bekannten Kupfergehalte der Normalflüssigkeit die Kupfermenge in ersterer, wie vorhin angegeben. Kupferärmere Substanzen geben genauere Resultate, als kupferreichere, indem sich bei letzteren die Beobachtungsfehler mit dem Volumen der Lösung multipliciren. Bei Eisen kommt selten ein Kupfergehalt über 0.6 Proc. in 1 g vor und entspricht dieser 30 ccm der mit der Normallösung gleich gefärbten Probeflüssigkeit.

1) Bgwfd. 17, 405. 2) B. u. h. Ztg. 1862, S. 218.

III. NICKEL.

110. Allgemeines. Zur Bestimmung des Nickels auf trockenem Wege hat Plattner[1]) ein Verfahren angegeben, welches bei hinreichender Uebung des Probirers in kürzerer Zeit fast ebenso genaue Resultate, als die Gewichtsanalyse auf nassem Wege liefert. Die Regelung der Temperatur ist nicht ohne Schwierigkeit und es bedarf eines scharfen Blickes zur Erkennung der Endreactionen. Von den nassen Proben sind die maassanalytischen Proben meist difficiler Natur, geben aber bei einiger Geübtheit zufriedenstellende Resultate, werden jedoch hinsichtlich der Sicherheit und Genauigkeit von der galvanischen Probe übertroffen. Sonstige gewichtsanalytische dokimastische Proben unterscheiden sich nicht wesentlich von analytisch-chemischen Methoden.

Probirmethoden.

---

1. Kapitel.

Plattner's Probe auf trockenem Wege.

111. Allgemeines. Dieses Verfahren gestattet die gleichzeitige Bestimmung eines Nickel-, Kobalt-, Blei-, Wismuth- und geringen Kupfergehaltes, wird aber, wenn letzterer eine gewisse Grenze übersteigt, ungenau und bedarf der Zuhilfenahme des nassen Weges.

Umfang der Methode.

Die bei dieser Probe sonst noch vorkommenden Modificationen hängen hauptsächlich davon ab, ob das Nickel an Schwefel oder Arsen gebunden ist oder als Legirung vorkommt, ferner ob Kobalt, Blei, Wismuth und erdige Bestandtheile vorhanden sind.

Modificationen.

Sind sämmtliche angeführte Substanzen anwesend, so entfernt man zunächst den Schwefel durch Röstung, erhitzt das Röstgut mit Arsen (Arseniciren), um Arsenmetalle zu bilden, schmilzt die arsenicirte Masse mit Reductions- und Solvirungsmitteln und Eisen, wobei die Erden verschlackt, Blei und Wismuth durch das Eisen abgeschieden und die Arsenmetalle zu einem Korn zusammengeschmolzen werden. Nachdem von letzterem Blei und Wismuth getrennt, scheidet man durch ein solvirendes und oxydirendes Schmelzen mit Borax Arseneisen ab, wobei sich auch Zink und Antimon verflüchtigen. Dann verflüchtigt man durch Glühen des zurückbleibenden Kornes in Kohlenstaub alles überschüssige Arsen (Desarseniciren), wonach bestimmte Verbindungen von $(Co, Ni)_3 As$ oder $(Co, Ni)_2 As$ und $Cu_3 As$ zurückbleiben, welche in der später anzuführenden Weise durch oxydirende und solvirende Schmelzungen nach einander getrennt werden und zwar zuerst durch Borax $Co_2 As$, hierauf unter Zusatz einer gewogenen Goldmenge $Ni_2 As$, wo dann zuletzt eine Legirung von Kupfer und Gold

Wesen der Probirmethode.

1) Plattner, Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst. Freiberg 1849.

erfolgt. Von der Berechnung der Metallgehalte aus der zurückbleibenden Menge dieser Verbindungen wird später die Rede sein.

Bei der Berechnung nimmt man die Zusammensetzung der Arsenmetalle wie folgt an:

Co_2As mit 61.14 Proc. Kobalt = 77.67 Proc. Kobaltoxydul,
Ni_2As „ 60.73 „ Nickel = 77.45 „ Nickeloxydul,
Cu_3As „ 71.72 „ Kupfer.

Nickel schmilzt nach Becquerell bei 1600°, nach Schertel bei 1392—1420° C., Kobalt nach Ersterem bei 1400° C.

Ein geringer Antimongehalt verflüchtigt sich beim reducirend-solvirenden Schmelzen und beim Desarseniciren oder geht ins Blei oder Wismuth; ein grösserer Gehalt daran muss durch sorgfältiges Abrösten mit Kohle oder auf nassem Wege möglichst entfernt werden (z. B. bei Antimonnickel), indem man die Substanz durch Salpetersäure zersetzt, das abgeschiedene Antimonoxyd abfiltrirt, aus der Lösung die Oxyde des Nickels, Kobalts und Eisens durch Aetzkali ausfällt, etwas auswäscht, trocknet, glüht und arsenicirt.

Ein Silbergehalt bleibt bei blei- und wismuthfreien Substanzen zuletzt im Ni_2As oder AuCu zurück und kann darin durch Ansieden bestimmt werden; bei einem Blei- und Wismuthgehalte wird das Silber durch das zugesetzte Eisen neben diesen Metallen abgeschieden, sammelt sich in denselben an und lässt sich durch deren Abtreiben finden.

Löthrohrproben.

Zuweilen werden auf Hüttenwerken quantitative Löthrohrproben[1]), welche auf gleichen Reactionen wie die obige Plattner'sche Methode beruhen, zur Ermittelung eines Nickel- und Kobaltgehaltes angewandt, z. B. zu Scopello.[2]) Zu Varallo[3]) schmilzt man 5 g Erz mit Borax, kohlensaurem Natron und Arsen auf Speise, die man vor dem Löthrohr weiter untersucht.

Manipulationen.

112. Probe für kupferfreie Substanzen. Bei Ausführung dieser Probe kommen nachstehende Operationen vor:

Einwägen.

1) Einwägen. Man wägt soviel Probirgut ab, dass das Arsenmetallkorn nach Abscheidung des Eisens 0.4—0.6 g (10—15 Pfd.) schwer bleibt, weil grössere Könige bei ihrer Strengflüssigkeit zum Einschmelzen längere Zeit erfordern und dadurch die nachfolgenden chemischen Reactionen alterirt werden. Eine Vorprobe ist deshalb bei Substanzen mit ganz unbekanntem Gehalte anzustellen.

Man wägt von Nickellegirungen etwa 0.5 g (10 Pfd.), von Oxyden und reichen Erzen 1 g (20 Pfd.), von mittelreichen 1.5—2.5 g (30—50 Pfd.) und von armen 5 g (100 Pfd.) ab. Da Arsenkobalt (Co_2As) strengflüssiger, als Ni_2As ist, so muss bei kobaltreicheren Geschicken die Entstehung von höchstens 0.5 g (10 Pfd.) schweren Arsenmetallkönigen angestrebt werden; auch setzt man dann wohl, um den König leichtschmelziger zu machen, demnächst beim reducirenden und solvirenden Schmelzen Arseneisen (Eisenfeile und Arsen) oder 3—4 Proc. Gold oder Ni_2As (Körner von früheren Proben) zu, deren Metallgehalt demnächst wieder in Abrechnung gebracht wird.

---

1) Plattner-Richter's Probirkunst mit dem Löthrohr 1878, S. 601. Kerl, Leitfaden bei Löthrohruntersuchungen 1877, S. 187; Anhang S. 34. Münster in B. u. h. Ztg. 1877, S. 118.
2) B. u. h. Ztg. 1878, S. 261. Dingl. 236, 482. 3) B. u. h. Ztg. 1878, S. 261.

Je reicher das Probirgut an Kobalt, um so schwieriger verläuft der ganze Process wegen der Strengflüssigkeit des Co_2As.

Rösten.

2) Rösten schwefelhaltiger Substanzen. Damit richtig arsenicirte Kobalt- und Nickelkönige entstehen und diese (bei einem Schwefelgehalte) beim solvirenden Schmelzen (Verschlacken) nicht sprühen, müssen alle schwefelhaltigen Substanzen (auch antimonreichere) vollständig abgeröstet werden und zwar unterwirft man

Directes Rösten.

a) Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze, welche durch Kohlenstaub zerlegt werden, einer directen Röstung in gewöhnlicher Weise (S. 31), indem man bei viel Schwefel das Röstgut einige Mal aufreibt und unter Zusatz von Holzkohlenpulver (nicht Graphit) glüht. Bei Anwesenheit von Blei und Wismuth wird zur Zerlegung der damit gebildeten schwefelsauren Salze zuletzt 60—80 Proc. kohlensaures Ammoniak eingemengt und bei bedecktem Röstscherben (S. 33) etwa 10 Minuten geglüht, bis sich kein Ammoniaksalz mehr verflüchtigt.

Unter anderen bedürfen nachstehende hauptsächlichste Erze und Producte einer solchen Röstung:

Haarkies, NiS mit 64.4 Ni; Eisennickelkies $NiS_2 + 2FeS$ mit 21.8 Ni und meist etwas Kupferkies; Nickelwismuthglanz NiS(Ni_2S_3, Bi_2S_3), mit 22—40 Ni, 10.4—14.1 Bi, 0.28—11.73 Co, 1.7 bis 11.6 Cu; Antimonnickelglanz $NiS_2 + NiSb_2$ mit 27.6 Ni und geringen Mengen von Co und Fe; Arsennickelglanz $NiS_2 + NiAs_2$ mit 30—35.2 Ni, zuweilen Co und Fe enthaltend; Antimonnickel $NiSb_2$ mit 32.5 Ni, zuweilen mit geringen Mengen Fe, As und eingemengtem Bleiglanz; Kobaltnickelkies (NiS, CoS, FeS) (Ni_2S_3, Co_2S_3, Fe_2S_3) mit 29.5—42.6 Ni und 11—25.6 Co; nickelhaltiger Schwefel-, Magnet- und Arsenkies; nickelhaltige Kobalt- und Wismutherze; Nickelspeise, hauptsächlich $(Ni, Co, Fe)_2As$ oder R_3As_2 zuweilen mit geringen Mengen von geschwefeltem Fe, Pb, Cu, Sb; Kobaltspeise aus Blaufarbenwerken, $(Ni, Co)_3As_2$, seltener $(Ni, Co)_2As$ mit eingemengtem Wismuth, zuweilen mit Fe_nAs und Ag_2S, seltener Cu_2S; Bleispeise, hauptsächlich $(Fe, Ni, Co)_2As$ mit mehr oder weniger Schwefelmetallen von Cu, Pb, Fe, Ag, Zn, Sb; Raffinatspeise von der annähernden Zusammensetzung $(Ni, Co)_2As$; nickelhaltige Blei-, Kupfer- und Rohsteine u. s. w.; ferner im grossen geröstete Nickel- und nickelhaltige Kobalterze, Leche und Speisen.

Schmelzen auf Rohstein und Rösten desselben.

b) Schwefelsaure Salze (Gyps, Schwerspath) oder Schwefelkalien enthaltende Substanzen (z. B. nickelhaltiges Gekrätz der Argentanfabriken), welche durch Röstung mit Kohlenstaubzusatz nicht zersetzt werden, schmilzt man zunächst auf Rohstein (§ 222), indem man 5 g (1 Ctr.) Probirgut in eine Bleitute schüttet, darauf 10—15 g (2—3 Ctr.) Borax, 5—10 g (1—2 Ctr.) metallfreies Glas und 0.5 g (10 Pfd.) Colophonium thut, eine Salzdecke mit einem Stückchen Kohle giebt und die mit Deckel versehene Tute im Muffel- oder Windofen so lange (etwa $^3/_4$—1 Stunde) schmilzt, bis Alles in völligen Fluss gerathen ist.

Dabei werden Erdarten und fremde Metalloxyde verschlackt, die Schwefelmetalle zu einem spröden Lechkönig zusammengeschmolzen und die schwefelsauren Salze (Gyps, Schwerspath u. s. w.) zu Schwefel-

metallen reducirt, welche in den Lech eingehen. Insofern Schwefel genug vorhanden, befindet sich alles Nickel in dem Lech; ist aber die Schwerspath und Gyps enthaltende Probesubstanz frei von Schwefel- und Arsenmetallen, so wird leicht Nickel verschlackt, weshalb man in solchem Falle das Probirgut mit 0.5—1.5 g (10—30 Pfd.) metallischem Arsen zusammenreibt, obiger Beschickung hinzumengt und das Ganze bei einer Kochsalzdecke auf eine schwefelhaltige Speise verschmilzt. Letztere oder der reinere Lech werden dann todtgeröstet, nachdem man im gepulverten Zustande zuvor das durch Einwirkung des Schwefels auf den Borax erzeugte Schwefelnatrium mit heissem Wasser auf einem Filter ausgelaugt hat, weil sich dieses beim directen Rösten in durch Kohlenstaub schwieriger zersetzbares schwefelsaures Natron verwandeln würde.

Das Röstgut kann die Oxyde von Nickel, Kobalt, Eisen, Zink, Antimon, Blei und Wismuth, sowie basisch arsensaures Nickel- und Kobaltoxydul ($9RO, As_2O_5$) nebst erdigen Bestandtheilen enthalten.

Arseniciren.

3) Arseniciren. Diese Operation bezweckt die Umwandlung der im Probirgut enthaltenen Metalle, namentlich des Nickels, Kobalts und Eisens in Arsenmetalle, um dieselben als solche demnächst durch ein reducirendes und solvirendes Schmelzen von den übrigen Bestandtheilen trennen zu können. Gewöhnlich geschieht Arseniciren und reducirend-solvirendes Schmelzen in zwei getrennten Operationen; beide können aber auch vereinigt werden (S. 271). Das Arseniciren geschieht bei schwefelfreiem Probirgute ohne vorherige Röstung desselben und ist gar nicht erforderlich, wenn dasselbe eine solche Menge Arsen enthält, dass sich Halb-Arsennickel, Ni_2As, und Halb-Arsenkobalt, Co_2As, bilden können (z. B. Kupfernickel Ni_2As_2 mit 43.6 Ni meist mit geringen Mengen von Co, Fe, Pb, auch wohl Cu, Bi und S; Weissnickelkies $NiAs_2$ mit 28.2 Ni meist mit etwas Co und Fe, seltener Bi; nickelhaltiger Speiskobalt als R_2As_3, RAs_2 und R_3As_8 mit 3.3—23 Co, bis 25.9 Ni und 0.8—18.4 Fe; Nickelblüthe $3NiO, As_2O_5 + 8H_2O$ mit 29.2 Ni; schwefelfreie Nickel- und Kobaltspeisen u. s. w.). Obgleich auch Kobaltblüthe $3CoO, As_2O_5 + 8H_2O$ mit 29.5 Co und Kobaltbeschlag, ein Gemenge von Kobaltblüthe und arseniger Säure, namentlich erstere zuweilen mit einem geringen Nickelgehalte, eine hinreichende Menge Arsen besitzen, so geben sie demnächst beim reducirenden Schmelzen ein zu strengflüssiges Arsenkobalt und erfordern einen leichtflüssiger machenden Zuschlag von 15—20 Proc. Eisenfeile und ebensoviel Arsen.

Substanzen mit hinreichendem Arsengehalt.

Des Arsenicirens bedürfen

Arsenfreie oder zu arsenarme Substanzen.

a) Substanzen, welche gar kein Arsen enthalten, als Legirungen (Argentan, nickelhaltiges Schwarz- und Gaarkupfer, Würfelnickel); Mineralien, deren Nickel- und Kobaltgehalt an Kohlen- und Kieselsäure gebunden ist (Nickelsmaragd ($NiO, CO_2 + 4H_2O$) + $2NiO, H_2O$ mit 46.5 Ni; Garnierit $5(MgO, NiO), 4SiO_2 + n$ aq. mit 38.61 Proc. NiO im reinen Zustande, durchschnittlich mit 18—19 NiO (14—15 Ni); Smalte, Schlacken); im Wesentlichen Nickel- und Kobaltoxyde (geröstete Erze und Producte, auf nassem Wege S. 266 erhaltene Gemenge von Nickel-, Kobalt- und Eisenoxyd) u. a.

b) Substanzen, welche eine nicht hinreichende Menge

Arsen enthalten, um Ni_2As und Co_2As zu bilden, als: im Grossen geröstete schwefelfreie Nickel- und Kobalterze oder Speisen.

Verfahren beim Arseniciren.

Spröde Substanzen, welche sich pulvern lassen, reibt man mit dem 1—$1^1/_2$fachen metallischen Arsen (Fliegenstein) vorsichtig zusammen, thut das Gemenge in eine zu bedeckende, rissefreie Kupfertute, setzt dieselbe hinten in die Muffel, legt zur Abhaltung der Luft Holzkohlen davor und versetzt die Tute bei geschlossener Muffelmündung so lange (6—10 Minuten) in Gelbrothglühhitze, bis bei von Zeit zu Zeit abgenommenem Deckel Arsenflamme und Arsendämpfe sich nicht mehr zeigen. Dann nimmt man die Tute heraus und lässt sie bedeckt erkalten. Raucht die Tute beim Herausnehmen noch, so muss sie wieder eingesetzt werden. Da sich kobaltoxydreichere Erze u. s. w. schwieriger arseniciren, so muss dieser Process dabei nochmals wiederholt werden, was sich auch bei auf nassem Wege gefälltem Nickel-, Eisen- und Kobaltoxyd empfiehlt.

Kobaltreichen und an Eisen und Nickel armen Substanzen, welche ein zu strengflüssiges Arsenkobalt geben würden (z. B. Kobaltblüthe, Kobaltbeschlag, mit Kohle gerösteter Kobaltvitriol, im Grossen geröstetes Kobalterz, Smalte, manche Schlacken), fügt man beim Arseniciren 10—20 Proc. Eisenfeile zu, wo dann das Arsenkobalt durch Arseneisen leichtschmelziger gemacht wird.

Geschmeidige Substanzen, z. B. Legirungen (Argentan, Würfelnickel, nickelhaltiges Schwarz- und Gaarkupfer) sucht man in möglichst dünne Blättchen zu verwandeln, arsenicirt 0.5 g (10 Pfd.) davon mit 1 g (20 Pfd.) Arsen, zerkleinert die geglühte Masse und glüht dieselbe nochmals mit 0.5 g (10 Pfd.) Arsen.

Theorie.

Beim Arseniciren wirkt das Arsen reducirend auf die Metalloxyde und etwa vorhandene basisch arsensaure Metalloxyde unter Bildung von arseniger Säure und Arsensuboxyd und giebt mit denjenigen reducirten Metallen Arsenverbindungen, welche geneigt sind, sich damit zu verbinden, z. B. Ni_2As_2, Co_2As_2, Cu_2As, u. s. w. Bi und Pb verbinden sich mit As in unbestimmten Verhältnissen; Fe_2O_3 geht theils in Fe_2As_2, theils in FeO, Fe_2O_3 über, PbO, SO_3 in PbS; ZnO bleibt unverändert und wird erst demnächst beim reducirenden Schmelzen reducirt und dann beim Verschlacken des Arseneisens und beim Desarseniciren verflüchtigt. Die Sauerstoffverbindungen des Antimons bilden Arsenantimon von unbestimmter Zusammensetzung, welches ebenfalls demnächst bei der Eisenverschlackung und beim Desarseniciren verflüchtigt wird.

Ueberwiegt der Nickelgehalt den Kobaltgehalt, so schmelzen beim Arseniciren die Arsenmetalle leicht zur Kugel zusammen, während die Masse bei vorwaltendem Kobaltgehalte oder Anwesenheit strengflüssiger Erden nur gesintert oder pulverförmig erscheint. Auch kann Mangel an Arsen Strengflüssigkeit herbeiführen.

Reducir. solvirendes Schmelzen.

4) Reducirendes und solvirendes Schmelzen auf einen König. Dieser Operation unterwirft man entweder die ursprüngliche Probesubstanz, wenn sie frei von Schwefel und hinreichend hoch arsenicirt ist (S. 268), oder vorher geröstete und arsenicirte Substanzen, um die erdigen Bestandtheile zu verschlacken und die Arsenmetalle zu einer Kugel zusammen zu schmelzen. Giebt die zum Arseniciren ver-

wandte Tute noch einen hellen Klang und ist somit ohne Risse, so fügt man zu der darin befindlichen arsenicirten Masse die Beschickung. Letztere erhält eine abweichende Zusammensetzung, je nachdem im Probirgute Blei oder Wismuth oder beide vorhanden sind und ein Eisengehalt fehlt oder nicht.

Abwesenheit von Pb und Bi.

a) Bei blei- und wismuthfreiem Probirgute thut man zur arsenicirten Masse in der Tute 10—15 g (2—2$^1/_2$ Ctr.) schwarzen Fluss oder Potasche und Mehl (S. 141), darauf ein Probirlöffelchen voll Borax und 2 Löffelchen voll Glas, giebt eine Kochsalzdecke etwa von 15 g (3 Ctr.), legt auf diese ein Stückchen Kohle, erhitzt die Tute in der Muffel anfangs langsam und versetzt sie nach dem Abflammen während 15—25 Minuten in Gelbrothglühhitze (Kupferschmelztemperatur), indem man bei geschlossener Muffelmündung Holzkohlen vor die Tuten legt. Bei einer gut gerathenen Probe findet sich dann beim vorsichtigen Aufschlagen der erkalteten Tute unter einer gut geflossenen grünen oder schwarzen, nicht blauen glasigen Schlacke ein spröder wohlgeflossener Regulus von Arsenmetallen. Da derselbe einen hinreichenden Eisengehalt besitzen muss, um bei der nachfolgenden Operation eine zu frühe Verschlackung von Kobalt zu verhindern, so fügt man bei eisenarmen Substanzen zur Beschickung 0.05—0.1 g (1—2 Pfd.) und bei eisenfreien 0.15—0.2 g (3—4 Pfd.) Eisenfeile. Eine nach dem Rösten roth aussehende Probe enthält genug Eisen.

Ein Eisenzusatz von 10—15 Proc. ist, wenn er nicht schon beim Arseniciren gegeben worden, auch bei sehr kobaltreichen und nickelarmen Substanzen nöthig, welche ein sehr strengflüssiges Arsenkobalt liefern würden (S. 269). Bei sehr kobalt- und nickelarmen Körpern fügt man zur vollständigen Ansammlung der Arsenmetalle in einem wohlgeflossenen Regulus zur Beschickung ein Gemenge von 10—15 Proc. Eisenfeile mit ebenso viel gediegen Arsen.

Anwesenheit von Pb und Bi.

b) Blei und Wismuth enthaltende Substanzen werden wie vorhin beschickt, nur legt man auf die arsenicirte Masse noch ein Stückchen Eisendraht zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung dieser Metalle. Bei einem Gehalte an letzteren von 10—15 Proc. genügen 0.25—0.5 g (5—10 Pfd.) Eisen, bei bleireicheren Substanzen, z. B. nickelhaltigen Kupferverblaseschlacken, steigt man bis zu 1.25 g (25 Pfd.) Eisen. Ein Ueberschuss davon ist zu vermeiden, weil dadurch dem Arsenkobalt und Arsennickel zu viel Arsen entzogen wird und die Wiederabscheidung des Eisens durch Verschlackung demnächst sehr lange dauert. Man kann auch das Schmelzen im eisernen Tiegel vornehmen, wo sich dann der Eisenverbrauch besser regulirt. Blei und Wismuth haften nach dem Schmelzen unten oder an der Seite des Speisekornes. Ist nur Blei vorhanden, so wägt man Speise und Blei zusammen, schneidet dann letzteres ab, wägt wieder und findet aus der Differenz den Bleigehalt so genau, wie durch irgend welches andere dokimastische Verfahren. Bei alleiniger Anwesenheit von Wismuth fügt man zur Beschickung behufs Erzielung eines hinreichend geschmeidigen Kornes 0.5—0.6 g (10—12 Pfd.) Kornblei, bestimmt in eben angegebener Weise das Gewicht von Blei und Wismuth zusammen, zieht davon das des zugesetzten Bleies ab und nimmt dabei in Rücksicht, dass etwa 4 Proc. des Bleizusatzes im Speisekönig als Arsenblei

zurückbleiben. Ohne Bleizusatz lässt sich das Wismuth dadurch hinreichend vom Speisekorn trennen, dass man dasselbe in der Pincette in der Spiritusflamme erhitzt und, wie beim Abschlagen der Löthrohrperlen vom Platindrahte, mit der Faust aufschlägt, wobei das flüssig gewordene Wismuth wegfliegt.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Blei und Wismuth schneidet man die beide enthaltende Legirung von der Speise ab und trennt sie auf nassem Wege, indem man dieselbe in Salpetersäure löst, mit Schwefelsäure fast zur Trockne dampft, etwas Wasser hinzufügt, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt und entweder als solches wiegt oder auf metallisches Blei verschmilzt (S. 190). Aus dem Filtrate wird das Wismuth durch kohlensaures Ammoniak gefällt und der abfiltrirte und getrocknete Niederschlag mit 5 g (1 Probirctr.) schwarzem Flusse bei einer Kochsalzdecke in einer Bleitute unter der Muffel etwa während einer Viertelstunde auf Wismuth verschmolzen. Bei einem geringen Gehalte des Probirgutes an Blei oder Wismuth lässt man wohl den Eisenzusatz ganz weg, weil diese Metalle dann demnächst bei der Verschlackung des Arseneisens und beim Desarseniciren entfernt werden.

Ein Gehalt an Silber und Antimon im Probirgute sammelt sich grossentheils im Blei an und es bedarf bei einem bedeutenden Antimongehalte eines besonderen Bleizuschlages zur Entfernung desselben. Ein Zinkgehalt wird bei dem Schmelzen zum Theil verflüchtigt, zum Theil verschlackt und nur zum geringen Theil geht er in die Speise.

Vereinigtes Arseniciren u. reduc.-solvir. Schmelzen.

Man kann das Arseniciren und solvirend-reducirende Schmelzen auch in einer Operation ausführen, indem man das Röstgut wie oben (S. 269) mit Arsen zusammenreibt, das Gemenge in einen Sodapapiercylinder thut, der über einem Holzstäbchen von 16 mm Durchm. hergestellt ist und dessen umgebogene Enden mit Lack geschlossen werden, den Cylinder fest in eine Kupfertute eindrückt, darauf 15 g (3 Ctr.) schwarzen Fluss, 1 Löffelchen voll Borax, 1 Löffelchen voll Glas, 15 g (3 Ctr.) Kochsalz als Decke und oben darauf ein Stückchen Kohle thut, dann in obiger Weise schmilzt. Statt das Röstgut mit Arsen allein zusammen zu reiben, kann man auch noch 15 Proc. Arseneisen hinzufügen.

Verschlacken des Arseneisens.

5) Verschlackung des Arseneisens mittelst Borax auf dem Gaarscherben. Zur Entfernung des Arseneisens aus dem Speisekorne setzt man dieses mittelst einer Backenzange (Taf. VII, Fig. 129) auf einen 1.5—2 g (35—40 Pfd.) Boraxglas enthaltenden, mitten in der Muffel stehenden und von glühenden Holzkohlen an drei Seiten umgebenen weissglühenden Gaarscherben (Taf. VI, Fig. 80); auch bringt man wohl den König mit dem Boraxglase in ein Skarnitzel gewickelt zusammen auf den Scherben. Bei geschlossener Muffelmündung wird möglichst rasch eingeschmolzen, der Scherben, sobald der König ins Treiben gekommen, der Muffelmündung etwas näher gezogen und diese behufs Luftzutrittes theilweise offen gelassen. Es oxydirt sich bei richtig geleiteter Temperatur zunächst nur Arseneisen, welches als basisch arsensaures Eisenoxydul — unter Entweichen eines Theiles des an Eisen und die übrigen Metalle gebundenen Arsens — sich im Boraxglase auflöst und demselben, was nach dem Ablöschen der Schlacke wahrzunehmen, eine dunkelgrüne oder schwarze Farbe ertheilt. So lange noch Eisen vorhanden, zeigt sich bei richtiger Tem-

peratur auf dem flüssigen Korne eine Kruste oder Schuppen von basisch arsensaurem Eisenoxydul, welche durch die rotirende Bewegung des Metalles dem Boraxglase zugeführt werden (das Schuppen). Erst nachdem alles Eisen abgeschieden, wird der König blank; es zeigen sich bei fast völlig verschlacktem Eisengehalte am unteren Rande blanke Stellen, während es oben noch schuppt, dann wird der König ganz blank. Wendet man eine zu hohe Temperatur an, so bleibt der König selbst bei einem grösseren Eisengehalte blank und bei zu niedriger Temperatur kann das Arbeiten ganz aufhören, der König überzieht sich mit einer dicken Kruste, welche schon Kobalt enthalten kann, ohne dass sich ein Zucken wahrnehmen lässt.

Sobald der König blank geworden, nimmt man den Scherben heraus, wobei das Korn Arsendämpfe ausstösst, hält ihn erst auf kaltes Wasser und zieht ihn, sobald der König erstarrt ist, mehrere Male rasch durchs Wasser bis zur vollständigen Abkühlung. Dann entfernt man den spröden König vorsichtig von der Schlacke, welche grün oder schwarz mit bläulichem Anfluge am Rande sein muss. Um sicher zu sein, dass alles Eisen entfernt ist, schmilzt man den entschlackten König wohl nochmals rasch mit Borax ein und nimmt ihn sofort nach dem Antreiben heraus, wo dann die Schlacke von beginnender Kobaltverschlackung einen Stich ins Bläuliche zeigen muss. Sobald nämlich die letzten Antheile Eisen weggehen, verschlackt sich auch bereits eine geringe Menge Kobalt und es entsteht dadurch ein kleiner Verlust daran. Das Eisen muss aber vollständig entfernt werden, weil sich sonst bei der nachfolgenden Operation das überschüssige Arsen nicht vollständig verflüchtigen lässt. War die Speise eisenarm oder eisenfrei, so wird der König nach dem Einschmelzen gleich blank und es verschlackt sich Kobalt unter Entstehung einer dunkelblauen Schlacke. Es musste in solchem Falle, wie bereits (S. 268) bemerkt, Eisenfeile beim reducirenden und solvirenden Schmelzen hinzugefügt werden. Bei viel Eisen lässt sich dasselbe durch einmaliges Schmelzen nicht abscheiden; hat sich der Borax mit Eisen gesättigt, so wird er zähflüssiger (nicht zu verwechseln mit ähnlichen Erscheinungen in Folge zu sehr gesunkener Temperatur) und das Treiben verliert an Lebhaftigkeit. Man muss dann den Scherben herausnehmen, ablöschen und das noch mit schwarzer Oxydhaut überzogene Korn so oft mit frischem Borax aufsetzen, bis der König blank geworden. Eine übersättigte Boraxschlacke zeigt oberflächlich kupferrothe Schüppchen von basisch arsensaurem Eisenoxyd.

Waren beim reducirenden und solvirenden Schmelzen die Arsenmetalle nicht geschmolzen, so kann man bei Abwesenheit von Eisen und bei gleichem Verhältnisse von Nickel und Kobalt die Verschlackung des Kobalts, wenn nur Nickel bestimmt werden soll, vornehmen, weil das leichtflüssigere Arsennickel früher schmilzt, als alles Kobalt verschlackt ist; dagegen lässt sich Eisen aus einer ungeschmolzenen Probe nicht abscheiden. Sprüht der König beim Aufsetzen auf den Scherben, so deutet dies auf einen Schwefelgehalt im noch nicht völlig abgerösteten Erze oder im angewandten Fliegensteine.

Der im Vorstehenden beschriebenen Operation kann man auch ohne Weiteres hinlänglich arsenreiche Arsenmetalle unter-

werfen, welche schwefelfrei sind und nicht zu viel Gangarten enthalten (S. 267), indem man sie mit Borax und etwas Eisen in einem Skarnitzel auf den Gaarscherben setzt.

Von nickelarmen, eisenreichen Königen, z. B. von Schlacken, nickelhaltigem Magnetkies u. s. w., setzt man wohl mehrere Könige zusammen in den Borax und verschlackt das Arseneisen wiederholt. Anwesendes Zink und Antimon verflüchtigen sich bei der Arseneisenverschlackung.

Zweck. 6) Desarseniciren. Das von Eisen befreite Speisekorn besteht aus Arsenkobalt und Arsennickel mit einem Ueberschusse von Arsen, nach dessen Entfernung constante Verbindungen von Co_2 As und Ni_2 As entstehen. Verfahren. Man erreicht dies dadurch, dass man das Speisekorn in einem bedeckten kleinen Bleischerben (Taf. VI, Fig. 93) zwischen trockenem Holzkohlenpulver etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde in der gelbrothglühenden Muffel erhitzt, dann den erkalteten König wägt und diese Glühung so oft wiederholt, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmende Resultate geben. Man kann auch die Könige mit Kohlenpulver in Thontiegelchen thun, wie solche bei quantitativen Bleiproben vor dem Löthrohre angewandt werden, mehrere solcher Tiegelchen in einem grösseren Tiegel auf eine Unterlage von Cokespulver setzen und dann den bedeckten Tiegel glühen. Die nach dem fast völligen Erkalten des Tiegels mit einer Pincette aus dem Kohlenpulver herausgeholten Könige werden im Wasser abgelöscht.

Verfahren. 7) Verschlacken des Halb-Arsenkobalts, Co_2 As. Der genau gewogene, aus den constanten Verbindungen Co_2 As und Ni_2 As bestehende König wird mit etwa 1.25 g (25 Pfd.) Borax wie vorhin bei der Eisenverschlackung auf dem Gaarscherben behandelt, wo dann bei Luftzutritt und richtiger Temperatur zunächst Co_2 As in arsenige Säure und basisch arsensaures Kobaltoxydul übergeht, welches letztere sich im Borax bei blankbleibendem König mit blauer Farbe auflöst. Die Temperatur muss etwas höher gehalten werden, als bei der Verschlackung des Arseneisens. Die Operation ist beendigt, sobald sich auf dem sonst blanken Könige (nach dem Erkalten apfelgrün aussehende) Schüppchen von basisch arsensaurem Nickeloxydul zeigen und die abgekühlte Schlacke von dem Blau des Kobalts und dem Braun des Nickels einen Stich ins Violette erhält. Bei zunehmender Nickelverschlackung werden die Schuppen grösser und unter dem Korne zeigt sich nach dem Erkalten eine stark grüne Färbung. Schon bei einem deutlich grünen Anfluge ist die Nickelverschlackung nur unbedeutend. Bei sinkender Temperatur bemerkt man von Zeit zu Zeit einen über das Korn schnell weggleitenden Ueberzug und die Verschlackung wird verzögert; bei zu hoher Temperatur (wenn sie höher ist, als bei der Kobaltverschlackung) bleibt auch bei eingetretener Nickelverschlackung das Korn vollständig blank. Die Verschlackung des Kobalts geht viel langsamer, als die des Eisens, und bei einem grösseren Kobaltgehalte muss der König wiederholt mit frischem Borax behandelt werden, sobald eine Sättigung eingetreten ist. Bei nur wenig Kobalt entsteht auf der kurze Zeit blank gewordenen Oberfläche sofort das grüne Häutchen bei einer bräunlichen Färbung der Schlacke. So lange noch Kobalt vorhanden, zeigt das abgelöschte Korn eine schwarze Oxydhaut und wird erst mit dem Verschwinden des Kobalts

auch unter der Abkühlung blank. Bei einiger Vorsicht ist der durch Verschlackung des Nickels entstehende Verlust nur gering.

Das kobaltfreie Korn enthält nur noch $Ni_2 As$, aus dessen Menge sich direct der Nickelgehalt berechnen lässt, da dasselbe 60.7 Proc. Nickel enthält. Zieht man das Gewicht des $Ni_2 As$ von dem bekannten Gewichte des $Co_2 As + Ni_2 As$ ab, so erhält man das $Co_2 As$, welches 61.1 Proc. Kobalt enthält.

War Silber in der Substanz, so findet sich dieses meist als Schwefelsilber beim Arsennickel. Man treibt dann letzteres mit einer hinreichenden Menge Blei nach dem Ansieden ab (s. Silber), berechnet das erfolgende Silberkorn auf Schwefelsilber (100 Ag = 114.8 $Ag_2 S$) und zieht dasselbe vom $Ni_2 As$ ab.

Verfahren.

113. Probe für kupferhaltige Substanzen.[1] Man nimmt mit dem Probirgute die Operationen 1—7, § 112, vor und erhält dann eine Speise, welche aus $Ni_2 As$ und $Cu_3 As$ besteht. Unterwirft man diese einem Verschlacken mit Borax, so wird zwar zunächst auch nur $Ni_2 As$ in basisch arsensaures Nickeloxydul umgewandelt und dieses vom Borax mit brauner Farbe aufgelöst, aber es bleibt das $Cu_3 As$ nur so lange eine constante Verbindung, als dasselbe wenigstens mit einer ebenso grossen Menge von Arsennickel noch in Verbindung ist. Wird letzteres weiter verschlackt, so entlässt das $Cu_3 As$ einen Theil seines Arsens und die zurückbleibende Arsenkupferverbindung ist von variabler Zusammensetzung. Je nachdem der Kupfergehalt den Nickelgehalt übersteigt oder nicht, wendet man folgende Verfahren an:

Kupferärmere Substanzen.

1) Proben mit den Nickelgehalt nicht übersteigendem Kupfergehalte. Man schmilzt auf einem Gaarscherben statt Borax kräftiger solvirend wirkendes Phosphorsalz ein und setzt, sobald ruhiger Fluss eingetreten, auf den weissglühenden, wie vorhin angegeben mit Kohlen umstellten Scherben das aus $Ni_2 As + Cu_3 As$ bestehende Korn nebst der 6—8fachen Menge Gold, beide in ein Skarnitzel gewickelt. Da, wie früher bemerkt (S. 266), die Grösse des Regulus nicht über eine gewisse Grenze gehen darf und durch den Goldzusatz dessen Gewicht beträchtlich vermehrt wird, so muss beim Abwägen des Probirgutes hierauf Rücksicht genommen und bei grösserem Kupfergehalte mit der Einwage wohl bis auf 0.3—0.25 g (6—5 Pfd.) herabgegangen werden.

Man schmilzt bei geschlossener Muffelmündung möglichst rasch ein, öffnet letztere dann theilweise und lässt sich das $Ni_2 As$ als basisch arsensaures Nickeloxydul mit gelber Farbe im Phosphorsalze verschlacken, während welcher Zeit die Oberfläche des Königs von grünen Schüppchen oder Häutchen des basisch arsensauren Nickeloxyduls trübe erscheint. Namentlich in der letzten Periode der langsamer als bei Kobalt gehenden Verschlackung des Nickels entweicht das ans Kupfer gebundene Arsen. Das Nickel ist abgeschieden und eine Legirung von Kupfer und Gold gebildet, wenn der plattwerdende König blank erscheint, die sowohl dem schmelzenden Golde, als dem schmelzenden Kupfer eigenthümliche meergrüne Farbe angenommen hat und das Bestreben zeigt, in der Schlacke unterzusinken, ferner, wenn das Rauchen

---

1) B. u. h. Ztg. 1866, S. 24; 1868, S. 94 (Kleinschmidt); 1877, S. 88 (Schweder).

aufgehört hat und kurz vorher wohl erschienene Arsenikflämmchen verschwunden sind. Die Farbe der Schlacke ist gelb bis braun und das Korn muss sich, ohne Risse zu bekommen, auf dem Ambos demnächst ausplatten lassen. Man nimmt alsdann die Probe aus dem Ofen, löscht sie vorsichtig ab, wägt die Kupfergoldlegirung, zieht von ihrem Gewichte die zugesetzte Goldmenge ab, findet somit direct den Kupfergehalt, berechnet diesen auf Cu_3 As (Cu_3 As enthält 71.7 Proc. Cu und 100 Cu geben 139.3 Cu_3 As), zieht die gefundene Zahl von dem Gewichte des ursprünglich angewandten Speisekönigs (Ni_2 As und Cu_3 As) ab und erfährt dadurch den Gehalt an Ni_2 As, aus welchem dann die darin enthaltene Nickelmenge berechnet wird. Bei einem grösseren Nickelgehalte muss man mehrmals frisches Phosphorsalz nehmen. Zeigt dasselbe noch eben eine gelbe Farbe, deutet also noch auf einen geringen Nickelgehalt im Könige, so lässt man zuletzt nochmals rasch statt mit dem kräftiger lösenden und leichter eine Kupferverschlackung herbeiführenden Phosphorsalze mit Borax antreiben und nimmt dann die Probe heraus. Phosphorsalz schmilzt zäher als Borax und erfordert, wenn es darin gehörig treiben soll, eine höhere Temperatur. Bei nicht hinreichendem Goldzusatze ist das Kupfer weniger vor Verschlackung geschützt und statt, dass der König nach Abscheidung des Ni_2 As blank wird, überzieht er sich mit einem rothen Häutchen von Kupferoxydul. Aber auch bei grösserem Goldzusatze kann die Kupferverschlackung schon in der letzten Periode der Nickelabscheidung nicht vermieden werden, wenn der Kupfergehalt im Vergleiche zum Nickelgehalte eine gewisse Grenze übersteigt, z. B. wenn beide nahezu gleich sind oder ersterer überwiegt. Ein Zusatz von Silber statt Gold empfiehlt sich nicht; das Arsensilber ist flüchtig, schützt das Kupfer weniger vor Verschlackung und kann sich selbst verschlacken. Das Phosphorsalz nimmt dann nach Entfernung des Nickels statt der braunen Farbe eine grüne von Kupferoxyd an und in diese mischt sich Emailweiss von verschlacktem Silber.

Winkler[1]) hat durch Versuche nachgewiesen, dass bei einem Zusatze von Gold, Silber, Platin und Silicium beim Treiben der Arsenmetalle mit Phosphorsalz eine Kupferverschlackung niemals vermieden werden kann, weshalb zur genauen Bestimmung des Nickelgehaltes vorher das Kupfer nach einer der folgenden Methoden auf nassem Wege abgeschieden werden muss.

Beispiel. Zu Dobschau[2]) in Ungarn röstet man Erze und Speisen in Quantitäten von 2.5 g in der Muffel 5—6mal jedesmal 1/2 St. und schmilzt das Röstgut mit 50 Proc. schwarzem Flusse (2 Salpeter und 5 Weinstein) in feuerfesten Tiegeln von der Gestalt der Champagnergläser, deren 60 zusammen in einem Windofen 2 St. lang erhitzt werden, wobei ein aus den Arsenmetallen von Fe, Co, Ni und Cu bestehender Speisekönig erfolgt. Dann verschlackt man nacheinander Fe, Co und Ni, bis Cu zurückbleibt. Die für Co_2 As, Ni_2 As und Cu_3 As erfolgenden Gewichtszahlen multiplicirt man zur Bestimmung des Metallgehaltes an Co, Ni und Cu resp. mit 0.612, 0.611 und 0.713.

Kupferreiche Substanzen. 2) Proben mit den Nickelgehalt übersteigendem Kupfergehalte (z. B. nickelhaltiges Schwarz- und Gaarkupfer,

1) B. u. h. Ztg. 1863, S. 345. 2) Ebend. 1878, S. 261.

Kupferstein, Kupferspeise, desgleichen Gaar- und Verblasenschlacken, Neusilber u. s. w.). Man nimmt zur Entfernung des Kupfers den nassen Weg zu Hilfe und kann dabei folgende Methoden anwenden, je nachdem man das Kupfer gleich aus dem Rohmateriale oder erst aus den Arsenmetallen von Ni_2 As und Cu_3 As abscheidet.

a) Abscheidung des Kupfers aus dem Rohmateriale (Erze, Hüttenproducte u. s. w.). Man löst das Erz in Salpetersäure oder Königswasser, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne, digerirt den Rückstand mit wässriger schwefliger Säure bis zum Verschwinden des Geruches nach letzterer, fällt Kupfer und Arsen neben Antimon aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff, zieht die Schwefelungen des Arsens und Antimons mit warmer Schwefelnatriumlösung aus, trocknet den ausgewaschenen Rückstand im Filter und bestimmt das Kupfer nach einer der früher angegebenen Methoden gewichts- oder maassanalytisch (S. 226). Man kann auch das Kupfer auf galvanischem Wege, mittelst Eisenpulvers nach Winkler (S. 164) oder nach der schwedischen Methode niederschlagen. Die von der Kupfertrennung zurückbleibende Lösung wird nach Verjagung des Schwefelwasserstoffes durch Erwärmen und Oxydation des Eisens durch chlorsaures Kali mit Aetzkali im Ueberschusse versetzt, der Eisen-, Nickel- und Kobaltoxyd enthaltende Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht, arsenicirt (S. 269) und auf trockenem Wege wie oben weiter behandelt. Sollte viel Eisen vorhanden sein, so eignet sich wegen des schwierigen Auswaschens des Niederschlages mit Aetzkali besser das unter b) angegebene Verfahren.

b) Abscheidung des Kupfers aus den auf trockenem Wege erhaltenen Arsenmetallen. Man löst den König von Ni_2 As + Cu_3 As in Salpetersäure, entfernt das Kupfer nebst Arsen wie unter a) mittelst Schwefelwasserstoffes, röstet das nach der Extraction mit Schwefelnatrium zurückbleibende getrocknete Schwefelkupfer auf einem Röstscherben unter der Muffel, reibt auf, erhitzt stark, zuletzt unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zur Austreibung der Schwefelsäure, wägt das gebildete Kupferoxyd, berechnet dasselbe auf Cu_3 As und zieht dasselbe von Ni_2 As + Cu_3 As ab, wo dann Ni_2 As sich ergiebt (Patera). — Oder man löst den Ni_2 As + Cu_3 As enthaltenden König in 20 ccm Salpetersäure, setzt 200 ccm Wasser hinzu, fällt das Kupfer galvanisch, bis dasselbe anfängt von Arsen sich zu schwärzen (S. 236), berechnet das Fällkupfer auf Cu_3 As und zieht dasselbe von Ni_2 As + Cu_3 As ab. — Oder, um das Kupfer des gelösten Königs Ni_2 As + Cu_3 As wegen Mitfällung des Arsens zuletzt nicht immer in Obacht nehmen zu müssen, wird dasselbe in obiger Weise (sub a) durch Schwefelwasserstoff nebst Arsen gefällt, das Filtrat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes erwärmt, schwefelsaures Ammoniak und Ammoniak zugesetzt, das Nickel elektrolytisch gefällt (s. später), auf Ni_2 As berechnet, dasselbe von Ni_2 As + Cu_3 As abgezogen und Cu_3 As aus der Differenz gefunden. In gleicher Weise kann man $(Ni, Co)_2$ As + Cu_3 As behandeln und Ni und Co galvanisch zusammen fällen.

2. Capitel.

Nasse Proben.

Probirmethoden.

114. Allgemeines. Die meist complicirte Zusammensetzung der nickelhaltigen Erze und Producte machte früher umständliche gewichtsanalytische Operationen erforderlich; auch die vorgeschlagenen volumetrischen Methoden erfordern zur Zeit noch eine zuvorige Trennung des Nickels von anderen Metallen und können nur unter besonderen Bedingungen, aber selten statt einer Gewichtsanalyse Anwendung finden. Eine Vereinfachung und Verbesserung der letzteren ist bei Erzielung sehr genauer Resultate neuerdings durch Einführung des elektrolytischen Verfahrens erreicht, mittelst dessen man Nickel (und Kobalt) aus ammoniakalischer Lösung in cohärentem Zustande auf gewogenem Platin niederschlägt. Bei gleichzeitig kupferhaltigen Substanzen vereinigt man dessen Bestimmung mit der der obigen Metalle häufig dadurch, dass man das Kupfer aus saurer, Kobalt und Nickel dann aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch fällt.

Eine in Vorschlag gebrachte colorimetrische Nickelprobe[1]) ist wenig verwendbar.

A. Gewichtsanalytische Proben.

Wesen der Probe.

115. Elektrolytische Probe.[2]) Dieselbe beruht, wie bemerkt, auf der Fällung des Nickels (und Kobalts) aus einer ammoniakalischen Lösung in cohärentem Zustande durch den galvanischen Strom. Nach Luckow[3]) findet die vollständige Ausfällung auch aus neutralen schwefelsauren Lösungen statt, denen eine Lösung von essigsaurem, weinsaurem oder citronensaurem Alkali zugesetzt worden, wo sich dann Nickel mit gelblichgrauer, Kobalt mit röthlichgrauer Farbe abscheidet. Neutrale salpetersaure Lösungen erfordern einen Zusatz von Essigsäure, weil in Folge Ueberganges der Salpetersäure in Ammoniak Hydrate entstehen. Zink wird mit Nickel und Kobalt gefällt, und zwar aus obiger schwefelsaurer Lösung zuerst. Das Proberesultat kann beeinflusst werden theils durch anwesende andere Metalle (Kupfer, Blei, Antimon, Arsen, Eisen, Zink u. s. w.), welche dann zuvor abzuscheiden sind, theils durch die Qualität und Quantität der angewandten Lösungsmittel, namentlich des Ammoniaks und seiner Verbindungen.

Abscheidung fremder Metalle.

Zur Abscheidung der fremden Metalle lässt sich nachstehender Weg einschlagen: Man löst 1 g Erz u. s. w. in rauchender Salpetersäure oder in 20 ccm gewöhnlicher Salpetersäure, je nach der Zersetzbarkeit der Substanz, dampft mit einigen Tropfen Schwefelsäure zur Trockne, befeuchtet die trockene Masse mit wenig Schwefelsäure, nimmt mit

1) Journ. f. pr. Chem. 97, 414. 2) Fresen. Ztschr. 1872, S. 1 (Mansfeld). B. u. h. Ztg. 1877, S. 5, 11, 31, 88 (Schweder). Fresen. Ztschr. 18, 523. B. u. h. Ztg. 1880, S. 203 (Ohl). Fresen. Ztschr. 19, 314 (Fresenius und Bergemann). B. u. h. Ztg. 1878, S. 260 (Badoureau). Ebend. 1877, S. 33 (Whrightson). Dingl. 239, 309. 3) Fresen. Ztschr. 19, 16.

Wasser auf, filtrirt das Bleisulfat mit dem grössten Theile des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd ab und leitet in das saure verdünnte Filtrat zur Fällung von Kupfer, Antimon und Arsen Schwefelwasserstoff (welche Fällung der des Kupfers aus saurer Lösung durch den galvanischen Strom vorzuziehen ist, weil sonst im Filtrate Antimon und Arsen bleiben, welche bei der elektrolytischen Fällung des Nickels und Kobalts aus ammoniakalischer Lösung mit niedergeschlagen werden). Man leitet das Schwefelwasserstoffgas in die heisse Lösung ein, sättigt dieselbe damit und lässt in der Wärme so lange stehen, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr zu erkennen ist, wenn der sich absetzende Niederschlag gleichmässig gelb erscheint, somit kein oder nur wenig Schwefelkupfer vorhanden ist. Man verhütet dadurch, dass Schwefelarsen, welches in Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser etwas löslich ist, beim demnächstigen Abdampfen des Filtrates sich ausscheidet, was das Resultat der Analyse ein wenig beeinflussen kann. Erscheint dagegen der Schwefelwasserstoffniederschlag dunkler von einem grösseren Kupfergehalte, so muss filtrirt werden, wenn noch deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit zu bemerken ist, weil sonst während des Filtrirens etwas Schwefelkupfer sich in Sulfat verwandelt. Es ist dann allerdings nicht zu vermeiden, dass sich demnächst etwas Schwefelarsen abscheidet, welches dann nicht weiter berücksichtigt wird. Bei Abwesenheit von Kupfer wäscht man mit kaltem Wasser, bei Gegenwart desselben mit kaltem, Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus, welchem zur Verhütung einer Zinkfällung etwas Salzsäure zugesetzt ist (S. 226). Die Arsenfällung durch Schwefelwasserstoff kann durch vorherige Behandlung der kochenden Lösung mit schwefliger Säure begünstigt werden. Die abfiltrirten Schwefelmetalle behandelt man zur Ausziehung von Schwefelarsen (und Schwefelantimon) mit warmer Schwefelnatriumlösung (S. 228), löst dann das Schwefelkupfer in Salpetersäure und bestimmt dasselbe elektrolytisch (S. 234). Das vom Schwefelwasserstoffniederschlage erhaltene Filtrat kann Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Mangan enthalten. Die zur Wegdunstung des Schwefelwasserstoffes erhitzte saure Flüssigkeit wird in einer Schale etwas eingedampft, zur Abscheidung des Zinkes[1]), welches mit Nickelkobalt durch den galvanischen Strom sonst gefällt würde (weniger aus salz- und salpetersaurer Lösung, als aus schwefelsaurer), mit kohlensaurem Natron bis zur schwach sauren Reaction versetzt, durch Schwefelwasserstoff weisses Schwefelzink gefällt, wenn der Niederschlag nicht mehr zunimmt, ein Tropfen verdünnte Lösung von essigsaurem Natron zugesetzt, noch eine Zeit lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, 12 Stunden stehen gelassen, das Schwefelzink abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser, in welchem man etwas schwefelsaures Ammoniak gelöst hat, ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Schwefel im Wasserstoffstrome geglüht (S. 41, 284). Das Filtrat vom Schwefelzinkniederschlage (oder wenn kein Zink vorhanden, dasjenige vom Schwefelkupfer, Schwefelarsen und Schwefelantimon) wird mit etwas chlorsaurem Kali behufs höherer Oxydation des Eisenoxyduls zur Trockne gedampft und der Rückstand mit etwas Wasser und wenig Salzsäure warm auf-

1) Fresen. Ztschr. 19, 17.

genommen. Ist wenig Eisen vorhanden (bis 4 Proc.), so kann man direct mit Ammoniak fällen, bei mehr Eisen muss man dasselbe auf andere Weise abscheiden, weil sonst der voluminöse Niederschlag durch Ammoniak Nickel und Kobalt zurückhält. Man fügt bei zu bedeckendem Becherglase alsdann zur Lösung kohlensaures Natron, anfangs in Stücken, zuletzt in Lösung, bis die Flüssigkeit eine beim Umrühren nicht mehr verschwindende Trübung zeigt, setzt vorsichtig einen Tropfen Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, dann krystallisirtes essigsaures Natron in grösserer Menge (bis 10 g) hinzu, verdünnt stark und bringt zum Kochen, wo sich dann, wenn das Kochen eingetreten, nach Fortsetzung desselben 1 Min. lang alles Eisen als basisches essigsaures Eisenoxyd nebst Thonerde ausgeschieden hat. Der Niederschlag wird, damit sich nichts davon wieder löst, rasch durch ein grosses Filter abfiltrirt und mit kochendem Wasser continuirlich ausgewaschen, bis ein Tropfen Schwefelammonium in einer Probe Waschwasser keine Trübung mehr hervorbringt. Wird längere Zeit gekocht, so geht der feiner vertheilte Niederschlag leicht durch das Filter und macht das Filtrat trübe. War alles Eisen als Oxyd vorhanden und hat man sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen, so ist der Niederschlag nickel- und kobaltfrei oder enthält nur Spuren der Metalle. Wäre mehr darin vorhanden, so müsste der Eisenoxydhydratniederschlag nochmals gelöst und mit essigsaurem Natron gefällt werden.

Schweder[1]) empfiehlt die Abscheidung des Eisens aus einer neutralen schwefelsauren Lösung durch $1^1/_2$fach kohlensaures Ammoniak als basisches Eisenoxydsulfat. Man raucht die zur salpetersauren Lösung gesetzte Schwefelsäure vollständig weg, löst den Rückstand in 100 ccm heissem Wasser, lässt völlig erkalten, fügt 200—300 ccm kaltes Wasser hinzu, je nachdem weniger oder mehr Eisen vorhanden ist, lässt tropfenweise eine Lösung von $1^1/_2$fach kohlensaurem Ammoniak (die durchscheinende Masse nach dem Abschaben der Kruste von käuflichem kohlensaurem Ammoniak) in 12 Thln. Wasser unter stetem Umrühren aus einer Pipette zufliessen, bis die Flüssigkeit dunkelbraun erscheint, jedoch keine Trübung zeigt (wenn letztere eintritt, müssen einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt werden) und keine Kohlensäure entwickelt. Man bedeckt sodann das Gefäss mit einem Uhrglase, erhitzt ganz langsam zum Sieden, wobei der grösste Theil des Eisens als basisches Sulfat mit ledergelber Farbe gefällt wird, nimmt das Gefäss vom Feuer, spritzt das Uhrglas ab, lässt den Niederschlag auf dem Wasserbade sich gut absetzen, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser aus. Bei viel Eisen ist das Filtrat noch etwas eisenhaltig, auch wenn man nochmals die Fällung mit kohlensaurem Ammoniak wiederholt. Man dampft dann unter Zusatz von einigen Tropfen essigsaurem Ammoniak so weit ein, dass die Lösung in dem zur elektrolytischen Fällung dienenden Glase Platz findet, filtrirt oder giesst die Flüssigkeit bei geringem Eisenabsatze ins Becherglas, übersättigt mit Ammoniak u. s. w.

Chenay und Richards[2]) übersättigen die Lösung ein wenig mit Ammoniak, setzen Essigsäure bis zur Lösung des Niederschlages hinzu,

---

1) B. u. h. Ztg. 1877, S. 11. 2) Ebend. 1878, S. 41.

bringen die tiefrothe Lösung zum Kochen, fügen phosphorsaures Natron im Ueberschusse bei und fällen weisses phosphorsaures Eisenoxyd.

Mangan, welches sich beim Elektrolysiren in braunen, an der Oberfläche schwimmenden Flocken ausscheidet, macht keine Schwierigkeiten.

Wrightson[1]) fällte aus einer Kupfer und Nickel enthaltenden Lösung erst das Kupfer aus saurer, dann das Nickel aus ammoniakalischer Lösung durch den galvanischen Strom und erhielt sehr zufriedenstellende Resultate. Wurde Eisenchloridlösung mit Weinsteinsäure versetzt, Ammoniak im Ueberschusse und dann Nickellösung hinzugefügt, so wurden durch den galvanischen Strom Eisen und Nickel vom Anfang an zugleich abgeschieden. Eine solche Abscheidung des Eisens mit Nickel kann auch eintreten, wenn Eisenoxydul in der Lösung ist, welches von Ammoniak nicht gefällt wird, sondern mit Nickel in Lösung bleibt. Es kann aus einer Lösung eine Reduction von Eisenoxydul aus Oxyd stattfinden, wenn die organische Substanzen, z. B. Staub, enthaltende Lösung mit Schwefelsäure eingedampft wird, wobei die organischen Substanzen in als Reductionsmittel wirkenden Zucker umgewandelt werden. In solchem Falle setzt man vor der Behandlung mit Schwefelsäure der zu erhitzenden Lösung in Salpetersäure etwas Salzsäure zu, wobei das sich entwickelnde Chlor die organischen Substanzen zerstört.

Vorbereitung der Lösung z. Elektrolysiren.

Die nickel- und kobalthaltige Flüssigkeit wird mit wenig Schwefelsäure zur Trockne gedampft, mit Wasser und einigen ccm verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, in ein etwa 600 ccm fassendes Becherglas gegossen, mit Ammoniak (etwa 20 ccm) übersättigt und 20 ccm schwefelsaure Ammoniaklösung hinzugefügt.

Nach Fresenius und Bergemann sind die günstigsten Verhältnisse für die Abscheiduug des Nickels innerhalb etwa 5—6 St., wenn 200 ccm Lösung 0.1—0.15 g metallisches Nickel als Sulfat enthalten, sowie 2.5—4 g Ammoniak und 6—9 g wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, welches letztere den Leitungswiderstand der Flüssigkeit schwächt.

Einfluss d. Ammoniaksalze.

Bei weniger Ammoniak fällt die Metallbestimmung schlecht aus, bei zu viel verlangsamt sich die Operation. Kohlensaures Ammoniak statt Aetzammoniak gewährt keine Vorzüge, verlängert nur die Fällzeit; dagegen sind Chlorammonium[2]) und salpetersaures Ammoniak nachtheilig wegen unvollkommener Fällung der Metalle. Durch Eindampfen der Lösung zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes kann man die Ammoniaksalze verflüchtigen. Chenay und Richards[3]) haben einen Zusatz von phosphorsaurem Ammoniak statt des schwefelsauren Ammoniaks empfohlen; dasselbe liefert zwar ebenso genaue Resultate, aber die Fällung dauert länger.

Bei viel Eisen und Anwesenheit von Chlorammonium entwickelt sich aus Chlornickel am positiven Pole Chlor, welches die Platinelektrode angreift, weshalb eine schwefelsaure Lösung vorzuziehen und schwefelsaures Ammoniak auch günstig für den Process wirkt.

Stärke des galvanisch. Stromes.

Die ammoniakalischen Nickellösungen setzen dem galvanischen Strome einen grösseren Leitungswiderstand entgegen, als die sauren

1) B. u. h. Ztg. 1877, S. 40, 41. 2) Ebend. 1877, S. 40. 3) Ebend. 1878, S. 41.

Kupferlösungen, und es scheidet sich das Nickel bei Anwendung eines Platinconus (S. 123) deshalb hauptsächlich innen und unten an demselben ab, wo sich dann auch wohl Bläschen von Wasserstoff zeigen, welche veranlassen, dass sich das Nickel in feinen Blättchen ansetzt, die beim nachherigen Abspülen und Trocknen des Conus abspringen und Verluste erzeugen. Man kann dieses einmal dadurch vermeiden, dass man den Platinconus derart in die Flüssigkeit hängt, dass sein unterer Rand etwa 1.5 cm, besser $^1/_3$—$^1/_2$ cm vom Boden bleibt, dann aber besonders dadurch, dass man einen stärkeren Strom anwendet und die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak erhöht. Ohl regulirt die Stromstärke so, dass die Sinusboussole bei Nickelproben 45—50° und bei reichen Kobaltproben selbst bis 60° Ausschlag giebt (bei Kupferproben nur 35—40°).

Fresenius und Bergemann wenden eine Clamond'sche Thermosäule mit 120 Elementen an, welche im Voltameter durchschnittlich 300 ccm Knallgas in 1 St. entwickelt.

Verfahren b. Elektrolysiren. Man bedient sich derselben Apparate, wie beim Kupfer (S. 237), entweder eines Platinconus mit Spirale (Fig. 62 u. 63, S. 123) oder einer Platinschale (Fig. 64, S. 123). Die Elektroden befinden sich zweckmässig in $^1/_3$—$^1/_2$ cm Entfernung von einander. Die Polklemmen schützt man durch öftere Anstriche mit Schellack gegen die Einwirkung der Ammoniakdämpfe. Das Nickel setzt sich auf dem Platinconus mit stahlgrauer Farbe ab, auf der Innenseite zuweilen viel dunkler und matt, auf der Aussenseite mit dem Glanze und der wahren Farbe des Metalles. (Reines Kobalt[1]) scheidet sich mit wenig metallischem Glanze und viel dunklerer Farbe als das Nickel ab, zuweilen fast schwarz; Kobalt schlägt sich etwas schneller nieder, als Nickel.) Sollte am positiven Pole ein schwarzer Ueberzug von Nickelsesquioxyd sich zeigen, so verschwindet derselbe meist durch starkes Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak; hilft dieses nicht, so nimmt man den Platinconus aus der Flüssigkeit, stellt ihn in Wasser, hebt die Platinspirale heraus, lässt ein paar Tropfen Salzsäure an derselben niederlaufen, wobei der Ueberzug unter Chlorentwickelung sich löst, und stellt dann den Apparat unter Hinzufügung von Ammoniak noch einige Stunden zusammen. Ist die Flüssigkeit schon längere Zeit entfärbt (was aber nicht als Beweis für die vollendete Fällung gilt, da die Farbe einer nickelarmen ammoniakalischen Lösung nur wenig Intensität zeigt und bei mässiger Verdünnung verschwindet), so prüft man sie dadurch auf einen Nickelgehalt, dass man mit einer Pipette etwas Flüssigkeit aus dem Glase nimmt, filtrirt und etwas Schwefelammonium hinzusetzt, welches keine Trübung, sondern nur eine hellgelbe Färbung hervorbringen darf, wenn Nickel und Kobalt nicht mehr vorhanden sind. Als ein sehr empfindliches Reagens empfehlen Braun und Schweder Kaliumsulfocarbonat[2]) in Lösung, welche bei Nickel nur noch eine äusserst schwache Rosafärbung, bei Kobalt eine schwache weingelbe Färbung geben darf. Zeigt sich die Lösung metallfrei, so wäscht man ohne Stromunterbrechung wie bei Kupfer (S. 237) aus, spült Becher-

1) B. u. h. Ztg. 1877, S. 41. 2) Fresen. Ztschr. 7, 345. B. u. h. Ztg. 1877, S. 12.

glas und Elektroden mit Wasser ab, löst dann erst die Polklemmen, entfernt die Elektroden aus dem Becherglase, hängt den Conus, ohne dass ein vorheriges Abspülen mit Alkohol nöthig wäre, über einer heissen Eisenplatte zum Trocknen auf und wägt ihn nach dem Erkalten, wobei das Mehrgewicht den Gehalt an Nickel oder an Nickel-Kobalt giebt.

Trennung von Kobalt und Nickel.

Zur Trennung des Kobalts und Nickels[1]) stellt man den Platinconus in einem Becherglase in Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., mit dem dreifachen Wasser verdünnt, erwärmt bis zu eingetretener Lösung der Metalle, nimmt den Conus heraus, spritzt mit heissem Wasser ab, dampft die Lösung im Becherglase auf ein geringes Volumen ein, fügt Aetzkali bis zum eben entstehenden Niederschlage hinzu, löst denselben in Essigsäure auf, fügt zur sauren Lösung eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali in reichlicher Menge, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt den entstandenen gelben Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydul-Kali mit wechselndem Wassergehalte ab, wäscht ihn mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali oder Chlorkalium, dann mit Alkohol aus, löst in Schwefelsäure auf, digerirt die Lösung bis zum völligen Verschwinden des Geruches nach salpetriger Säure, neutralisirt mit Ammoniak, setzt 20 ccm Ammoniak und 20 ccm schwefelsaures Ammoniak hinzu, fällt das Kobalt elektrolytisch und findet das Nickel aus der Differenz, wenn man dasselbe nicht direct auf elektrolytischem Wege bestimmen will.

Modification.

Während die Genauigkeit des vorstehenden Verfahrens wesentlich von der Einhaltung gewisser Bedingungen abhängt, z. B. von einem bestimmten Gehalte an Ammoniak und schwefelsaurem Ammoniak, so gelingt die Abscheidung von Nickel und Kobalt ohne Schwierigkeit nach Classen und v. Reis, wenn man, wie bei Kupfer (S. 238) angegeben, eine Lösung von oxalsaurem Kobalt- oder Nickeloxydul-Ammoniak bereitet und die heisse Lösung elektrolysirt, wo sich dann mit zwei Bunsen'schen Elementen in 1 Stunde etwa 0.2 g Kobalt oder Nickel abscheiden lassen. Die Reaction ist beendigt, wenn eine mit einem Capillarrohre genommene Probe mit Schwefelammonium keine Färbung zeigt. Man nimmt dann die positive Elektrode aus der Flüssigkeit heraus, giesst diese aus der den Metallniederschlag enthaltenden Schale ab, spült einige Male mit Wasser nach, entfernt die letzten Reste Wasser mit Alkohol, dann mit absolutem Aether und trocknet bei 100° im Luftbade.

Beispiele.

a) Arsenfreie Erze und Producte.

Nickelerze, Kiese und Steine. Nach Cheney und Richards[2]) löst man 2—5 g Substanz in Salzsäure bei Zusatz von etwas Salpetersäure, fällt durch Schwefelwasserstoff (S. 278), filtrirt, kocht das Filtrat zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs, oxydirt das Eisenoxydul durch Salpetersäure oder chlorsaures Kali, fügt Ammoniak bis zum eben bleibenden Niederschlage, dann Essigsäure hinzu, kocht, setzt eine concentrirte Lösung von phosphorsaurem Natron im Ueberschusse hinzu, filtrirt den Eisenphosphatniederschlag ab, wäscht mit heissem, Essigsäure enthaltendem Wasser aus, löst bei Vorhandensein von mehr als 3 Proc.

1) B. u. h. Ztg. 1877, S. 41. 2) Ebend. 1878, S. 41.

Nickel den Niederschlag nochmals auf und fällt wieder mit phosphorsaurem Natron u. s. w., kocht das Filtrat, setzt Aetzkali bis zum deutlich wahrnehmbaren Geruch von Ammoniak hinzu, wäscht den entstandenen und filtrirten apfelgrünen Niederschlag von Nickeloxydulphosphat aus, löst denselben in verdünnter Schwefelsäure, setzt Ammoniak im Ueberschusse hinzu und fällt das Nickel elektrolytisch aus. Wie bereits (S. 280) bemerkt, dauert nach Fresenius und Bergemann[1]) die Fällung bei Anwesenheit von phosphorsaurem Natron länger, als bei schwefelsaurem Ammoniak. — Zu Varallo[2]) löst man 2 g Erz oder Stein in Königswasser, fällt durch Schwefelwasserstoff Kupfer aus, dampft das Filtrat vom Schwefelkupfer zur Trockne, löst den Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure, fällt durch Chlorkalk Eisenoxydhydrat, löst dieses in Essigsäure und kocht zur Erzielung eines von Kobalt und Nickel freien Niederschlages von basisch essigsaurem Eisenoxyd. Man filtrirt, setzt zum Filtrat etwas Schwefelsäure, dann Ammoniak und fällt Kobalt und Nickel elektrolytisch. — Nach Schweder[3]) wird 1 g Nickelstein mit 40—50 Proc. Ni, 20—30 Proc. Cu und 8 bis 12 Proc. Fe in 20 ccm starker Salpetersäure gelöst, zur Trockne gedampft, in 20 ccm Salpetersäure und 180 ccm Wasser gelöst und das Kupfer elektrolytisch gefällt. Eine zweite ebenso gelöste, zur Trockne gedampfte und wieder in Wasser mit etwas Schwefelsäure gelöste Probe wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt, das Filtrat mit der Salpetersäure eingedampft, die überschüssige Schwefelsäure weggeraucht, der Rückstand in 100 ccm Wasser heiss gelöst, abgekühlt, 200 ccm Wasser zugesetzt, kohlensaures Ammoniak zur Abscheidung des Eisens (S. 279) hinzugefügt, gekocht, filtrirt, eingedampft, 20 ccm schwefelsaures Ammoniak und 20 ccm Ammoniak hinzugefügt, Nickel und Kobalt durch Elektrolyse ausgefällt und wie oben (S. 282) getrennt, wobei man das Kobalt allein elektrolytisch erhält und das Nickel aus der Differenz findet. — Aermerer Nickelstein mit 5—20 Proc. Ni, 5—20 Proc. Cu, 30—50 Proc. Fe und 25—28 Proc. S wird in Quantitäten von 2 g eingewogen, in 40 ccm Salpetersäure gelöst, eingedampft, wegen des grossen Eisengehaltes nach Zusatz von etwas Schwefelsäure und Wasser das Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelkupfer sammt Filter im Becherglase mit 30 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht digerirt, bis der ausgeschiedene Schwefel gelb erscheint, darauf mit 200 ccm Wasser verdünnt und elektrolysirt. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird wie oben behandelt, d. h. Eisen durch kohlensaures Ammoniak abgeschieden, Nickel und Kobalt elektrolytisch gefällt.

Garnierit[4]) aus Neucadelonien. 2 g Erz werden in einem Platintiegel mit saurem schwefelsaurem Kali und etwas Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser behandelt, der Rückstand mit etwas Salzsäure ausgekocht, Alles filtrirt, das Filtrat vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, durch essigsaures Natron in Kochhitze Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd gefällt, der Niederschlag nochmals in Salzsäure gelöst und mit essigsaurem Natron gefällt, filtrirt, das Filtrat zum Kochen

---

1) Fresen. Ztschr. 19, 314. 2) B. u. h. Ztg. 1878, S. 260. 3) B. u. h. Ztg. 1877, S. 12, 31. 4) Bull. de la soc. d'encourag. 1879, Bd. 6, S. 36 (Allen).

erhitzt, mit etwas Ammoniak versetzt, so dass aber immer noch freie Essigsäure vorhanden ist, und in die heissgehaltene Flüssigkeit zur Trennung des Nickels und Kobalts von Magnesia Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Schwefelmetalle von Nickel und Kobalt wäscht man mit Schwefelwasserstoff und essigsaures Natron enthaltendem Wasser aus, spült sie vom Filter herab, löst sie in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, setzt Ammoniak im Ueberschusse zu, filtrirt nöthigenfalls, und scheidet Kobalt und Nickel auf elektrolytischem Wege ab. Oder man dampft die ammoniakalische Lösung direct ein, erhitzt den Rückstand zur dunklen Rothgluth, befeuchtet ihn mit einigen Tropfen Salpeter- und Schwefelsäure, erhitzt abermals vorsichtig und erhält dann wasserfreie Sulfate von Kobalt und Nickel.

Von deutschen Nickelmünzen löst man z. B. ein halbes Fünfpfennigstück in Salpetersäure, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne, löst in 180 ccm Wasser und 20 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., und elektrolysirt. Zeigt das Kupfer dunkle Flecken, so sind As, Sb oder Se vorhanden. Ein zweites Stück Münze wird wie eben zur Lösung gebracht, in diese Schwefelwasserstoff geleitet, das Filtrat erst über der Lampe, dann unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure im Wasserbade eingedampft und falls Staub auf der Flüssigkeit schwimmen sollte, einige Tropfen Salzsäure zugefügt (S. 280). Dann raucht man die freie Schwefelsäure ab, fügt 20 ccm Ammoniak und 20 ccm schwefelsaures Ammoniak hinzu und elektrolysirt.

Zinkhaltige Nickelmünzen (z. B. solche von Chile und Honduras) werden in der Weise analysirt, dass man nach der elektrolytischen Ausfällung des Kupfers die Lösung zur Entfernung der Salpetersäure abdampft, dann zu $^1/_2$ l löst, mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt, 5 ccm Normalschwefelsäure (98 g H_2SO_4 in 1 l) zusetzt und durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff alles Zink als Sulfid fällt. Man filtrirt nach 12 Stunden durch ein doppeltes Filter, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, in welchem schwefelsaures Ammoniak gelöst ist, aus, trocknet u. s. w. und wägt als Zinksulfid. Das Filtrat wird eingedampft, mit Ammoniak und schwefelsaurem Ammoniak versetzt und das Nickel elektrolytisch gefällt. Die Schweizer Scheidemünzen (Rappen) enthalten ausser Kupfer, Nickel und Zink noch Silber. Das letztgenannte Metall wird aus der salpetersauren Lösung mit wenig Chlorwasserstoffsäure gefällt und als Chlorsilber gewogen. Nach dem Verdampfen der freien Säuren verfährt man ganz wie oben, indem man zunächst das Kupfer aus salpetersaurer Lösung elektrolytisch, dann das Zink mit Schwefelwasserstoff fällt und schliesslich das Nickel elektrolytisch niederschlägt.

b) Arsenhaltige Erze und Producte.

Nickelspeise. Man zersetzt nach Ohl[1]) 1 g feingeriebene Speise in einem etwa 300 ccm fassenden Becherglase mit rauchender Salpetersäure oder auch mit Königswasser auf dem Sandbade bei aufgesetztem Uhrglasdeckel, nimmt nach etwa 2 Stunden das Uhrglas ab, dampft die Lösung zur Trockne, fügt 5 ccm reine concentrirte Salzsäure hinzu,

1) Fresen. Ztschr. 18, 523.

erwärmt bis zur Lösung der trockenen Masse, füllt das Glas bis zur halben Höhe mit Wasser, fällt aus der heissen Lösung unter den S. 278 angegebenen Vorsichtsmaassregeln Kupfer und Arsen, dann Eisen nach der höheren Oxydation mittelst essigsauren Natrons (S. 279), dampft die von Eisen befreite Lösung zur Trockne, nimmt mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure und Wasser auf, bringt die Flüssigkeit in ein etwa 600 ccm fassendes Becherglas, übersättigt mit Ammoniak und fällt Kobalt und Nickel durch den galvanischen Strom. Zur Einzelbestimmung der Metalle bestimmt man nach der Plattner'schen Trockenprobe (S. 266) den Nickelgehalt und zieht denselben von dem auf elektrolytischem Wege gefundenen Nickel- und Kobaltgehalt ab, um letzteren zu finden. Blei, Wismuth, Silber, Zink werden auf früher angegebene Weise (S. 277) vor dem Elektrolysiren abgeschieden.

Arsenhaltige Nickel- und Kobalterze werden nach Schweder, 1—2 g, in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft, der Rückstand mit wässriger schwefliger Säure digerirt, bis der Geruch verschwunden, Kupfer und Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt, letzteres mit Schwefelnatrium ausgezogen und das Schwefelkupfer, sowie das nickelhaltige Filtrat wie oben bei Nickelsteinen (S. 283) angegeben behandelt.

Raffinadkupfer. Von der Bestimmung des Nickels in demselben war bereits bei den Kupferproben die Rede (S. 240).

116. Sonstige gewichtsanalytische Proben.[1] Man löst 1 g Erz u. s. w. in Königswasser oder in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali, dampft ersteren Falls mit Schwefelsäure ein und verjagt letzteren Falls das freie Chlor, fügt wässrige schweflige Säure oder saures schwefligsaures Natron zur Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure hinzu, bis sich ein starker Geruch nach der schwefligen Säure zu erkennen giebt, lässt mehrere Stunden stehen, erhitzt gelinde zur Verjagung der Schwefligsäure, leitet Schwefelwasserstoff bis zur völligen Sättigung ein, digerirt bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs, filtrirt und prüft das Filtrat nochmals durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas auf einen Arsenrückhalt, nachdem man mit kaltem Wasser ausgewaschen hat. Aus dem Filtrat verdunstet man das Schwefelwasserstoffgas, oxydirt das Eisen durch chlorsaures Kali, fügt kohlensaures Natron hinzu, bis eben eine Trübung entsteht, setzt vorsichtig einen Tropfen Salzsäure bis zum Verschwinden des Niederschlages hinzu, dann essigsaures Natron am besten in Krystallen, verdünnt stark, bringt zum Kochen, setzt dasselbe 5 Minuten lang fort, filtrirt das Thonerde und basisches Eisensalz enthaltende Filtrat rasch ab und wäscht continuirlich mit kochendem Wasser aus, bis ein Tropfen Schwefelammonium im Waschwasser keine Trübung mehr giebt (S. 279). Bei einem etwaigen Nickelrückhalte löst man den Niederschlag nochmals auf und fällt wie vorhin. Ein Nickelrückhalt giebt sich im basischen Eisensalze zu erkennen, wenn man den Niederschlag mit Schwefelammonium, dann die Schwefelmetalle mit verdünnter Salzsäure behandelt, wo dann anwesendes Schwefelnickel ungelöst zurückbleibt, während

Analytisch-chemische Verfahren.

1) Methoden v. Fresenius und Classen, welch Letzterer Nickel als oxalsaures Salz vom Eisen trennt (Fresen. Ztschr. 16, 471; 18, 189 u. 386) in Fresen. quant. Analyse. 6. Aufl. 2, 391.

sich Schwefeleisen löst. Dann setzt man zu dem in einer Porzellanschale etwas eingedampften kochenden Filtrate Aetzkali im Ueberschusse und hinreichend Chlorwasser, kocht etwa $^1/_4$ Stunde, bis der Niederschlag von den Sesquioxyden des Nickels und Kobalts schwarz geworden (es fällt etwas Zink mit), filtrirt, wäscht gut aus und trocknet. Ist nur Nickel vorhanden, so kann man den Niederschlag in einem Porzellantiegel glühen, in welchem vorher das mit etwas Salpetersäure befeuchtete Filter zu Asche verbrannt worden, wo man dann Nickeloxydul erhält. Bei Anwesenheit von Kobalt muss, da beim blossen Glühen keine bestimmte Kobaltverbindung entsteht, dasselbe im Wasserstrome (S. 41) vorgenommen werden. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome wägt man und lässt dann bis zum constanten Gewichte nochmals Wasserstoffgas einwirken. Da bei den so erhaltenen Metallen noch Alkali sein kann, wäscht man sie im Tiegel durch Decantiren mit kochendem Wasser aus, trocknet, glüht nochmals im Wasserstoffstrome und wägt. Ein beim Auflösen der Metalle in Salpetersäure bleibender Rückstand von Kieselsäure muss in Abzug gebracht werden, desgleichen ein etwa noch vorhandener Eisenrückhalt, welcher sich ergiebt, wenn man die Lösung mit Ammoniak übersättigt, filtrirt und den Niederschlag im Wasserstoffstrome glüht. Die Trennung von Kobalt und Nickel geschieht wie bei der elektrolytischen Probe (S. 282), namentlich wenn wenig Kobalt vorhanden ist; bei viel Kobalt wird die Lösung der Chlormetalle besser mit Cyankaliumlösung im Ueberschusse, Kalilauge und Brom versetzt und erwärmt, wobei sich schwarzes Nickelsesquioxydhydrat abscheidet, welches nach der Behandlung im Wasserstoffstrome als Metall bestimmt wird. Der Kobaltgehalt ergiebt sich aus der Differenz.

Beispiele. a) Erze, Leche, Speisen. Fresenius[1]) löst in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, schliesst einen Rückstand durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali auf, extrahirt die geschmolzene Masse mit Salzsäure und Wasser und filtrirt. Die Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, im Filtrate vom Niederschlage das Eisen u. s. w. höher oxydirt, die Lösung mit Ammoniak übersättigt, das ausgewaschene Eisenoxydhydrat in Salzsäure gelöst, die Lösung stark verdünnt, Salmiak und dann bei gewöhnlicher Temperatur kohlensaures Ammoniak bis zu eben beginnender Trübung hinzugefügt, die noch etwas saure Lösung gekocht, das gefällte basische Eisensalz erst durch Decantiren mit heissem Wasser, dann auf dem Filter ausgewaschen, der Niederschlag nochmals gelöst und gefällt, das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Abdampfen concentrirt, hierbei sich noch abscheidende Thonerde und Eisenoxyd abfiltrirt, das stark eingeengte Filtrat mit kohlensaurem Natron etwas übersättigt, dann mit Essigsäure bis zum starken Vorwalten derselben versetzt, noch eine Lösung von 30—50 ccm essigsaurem Natron (1 : 10) hinzugefügt und aus der Lösung bei 70° C. durch Schwefelwasserstoff Kobalt und Nickel ausgefällt. Die abfiltrirten, ausgewaschenen und getrockneten Schwefelmetalle werden in Königswasser gelöst, unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne gedampft, mit Wasser und Salzsäure aufgenommen, mit Kali in einer grossen Por-

1) Fresen. Ztschr. 12, 70.

zellanschale erhitzt und die Oxydhydrate wie oben (S. 286) behandelt, d. h. zuletzt durch Glühen im Wasserstoffstrome in Metalle verwandelt. Bei Gegenwart von Zink versetzt man die concentrirte salzsaure Lösung von Schwefelnickel und Schwefelkobalt mit so viel Salmiakpulver, dass auf 0.2 g Zinkoxyd etwa 5 g Salmiak kommen, dampft im Wasserbade zur Trockne, erhitzt vorsichtig zum Austreiben von Chlorzink, löst den Rückstand von Kobalt und Nickel in Salpetersäure, fällt mit Kalilauge u. s. w. — Zu Scopello[1]) löst man 2 g Stein in Salzsäure bei Salpetersäurezusatz, fällt mit Schwefelwasserstoff, bestimmt das Kupfer als durch Kalilauge gefälltes Oxyd, scheidet im oxydirten Filtrate Eisen durch essigsaures Natron ab, filtrirt, fällt Nickel und Kobalt durch Kali, wäscht aus, glüht, wäscht nochmals aus und wägt die Oxyde.

Substanzen mit einem Zink- und Mangangehalte schmilzt man wohl mit Cyankalium, arseniger Säure, Soda und schwarzem Fluss — unter Verschlackung des Mangans und Verflüchtigung des Zinks, auch theilweiser Verschlackung von Eisen und Kupfer — auf eine Speise, welche man in Königswasser u. s. w. löst und dann mit Schwefelwasserstoff fällt. Da beim Schmelzen Calcium, Magnesium u. s. w. in den König gelangen, welche Stoffe beim Fällen des Nickels mit kohlensaurem Natron in den Niederschlag mit übergehen, infolge dessen der Nickelgehalt zu hoch gefunden wird, so ist es zur Erzielung richtiger Resultate erforderlich, das Nickel zuvor aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff zu fällen.

b) Nickelmünzen. Die bei der Rhodankupferprobe (S. 247) erhaltene nickelhaltige Flüssigkeit wird zur Zersetzung der Rhodanverbindung mit 10 ccm Salpetersäure eingedampft, wobei die Flüssigkeit erst roth, dann farblos wird, durch Eingiessen der Lösung in 100 ccm einer in einer Platinschale siedenden Lösung von 10procentiger Natronlauge Nickeloxydulhydrat gefällt, aufgekocht, mit Wasser verdünnt, wieder zum Kochen erhitzt, Absetzengelassen, durch ein Filter decantirt, der Niederschlag in der Schale 3 mal mit je 200 ccm Wasser ausgekocht, filtrirt, getrocknet, geglüht, zerrieben, mit siedendem Wasser nochmals ausgewaschen, getrocknet, geglüht und das Nickel als alkalifreies Oxydul mit 78.86 Proc. Nickel bestimmt. Es müssen aber die obige Concentration der Natronlösung und die Mengen Aussüsswasser inne gehalten werden, damit sich nicht etwas Nickeloxydulhydrat löst.[2])

B. Maassanalytische Proben.

Titrirmethoden.

117. Probirmethoden. Von dem Werthe der hierher gehörigen Proben war bereits (S. 277) die Rede und sollen hier nur folgende Methoden erwähnt werden.

Künzel's Probe.

1) Künzel's Verfahren für Kupfer und Nickel enthaltende Substanzen.[3]) Das in Königswasser gelöste Probirgut wird, wenn Kieselsäure vorhanden, zur Trockne gedampft, auf 120—150° C. erhitzt, um erstere unlöslich zu machen, Salzsäure hinzugefügt, das Eisen durch Ammoniak oder in der Kochhitze durch essigsaures

1) B. u. h. Ztg. 1878, S. 261. 2) Fresen. Ztschr. 1878, S. 58. 3) Erdm. J. f. pr. Chem. Bd. 88, S. 486. Fresen. Ztschr. 2, 373.

Natron (S. 279) oder kohlensauren Baryt abgeschieden, filtrirt und Ammoniak im Ueberschusse hinzugefügt, in welchem sich Kupfer und Nickel mit blauer Farbe lösen. Zu der in einem Kolben erhitzten Lösung fügt man so lange titrirte Schwefelnatriumlösung, bis alles Kupfer gefällt ist. Das Reactionsende wird daran erkannt, wenn feuchtes weisses Schwefelzink von einem Tropfen herausgenommener Lösung nicht mehr schwarz gefärbt wird. Ist noch Kupfer darin vorhanden, so giebt Schwefelzink Schwefel an dasselbe ab und färbt sich schwarz, und zwar reagirt eine ammoniakalische Lösung mit $^1/_{10000}$ Kupfer noch auf Schwefelzink.

Nach dem Eintritte des Reactionsendes bemerkt man die verbrauchte Menge Schwefelnatriumlösung und fällt mit derselben Normallösung das noch in Lösung befindliche Nickel aus, indem man immer nur $^1/_4$ ccm Schwefelnatriumlösung zu der jedesmal ins Kochen versetzten Lösung tröpfelt. Die Ausfällung hat stattgefunden, wenn eine ammoniakalische Silberlösung oder Nitroprussidnatrium von einem Tropfen Lösung gefärbt wird, was schon bei einem Ueberschusse von $^1/_{20000}$ Schwefelnatrium eintritt. Auch bräunt sich dann ein Tropfen Filtrat auf einem Porzellanteller mit Bleilösung, erhalten durch Auflösen gleicher Mengen von essigsaurem Bleioxyd und weinsteinsaurem Kali in Kalilauge. Bei den fast übereinstimmenden Atomgewichten von Nickel und Kobalt eignet sich diese Titrirmethode auch zur Bestimmung des Kobalts bei Abwesenheit des Nickels, sonst werden beide Metalle gleichzeitig durch Schwefelnatrium niedergeschlagen.

Das Schwefelzink bereitet man durch Auflösen von Zink in Salzsäure, Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak, Abscheidung eines geringen Bleigehaltes durch Kochen mit ein wenig Schwefelzink, Filtriren, Zusatz von Schwefelnatrium bis zur nicht völligen Ausfällung des Zinks und Vertheilung des Breies von Schwefelzink und überschüssiger Zinklösung auf zusammengeschlagenem Filtrirpapier, wobei die Flüssigkeit angesogen wird und das feuchte Schwefelzink in passendem Zustande zurückbleibt.

Zur Feststellung des Titers der Schwefelnatriumlösung bedarf es eines reinen Nickelmetalles, dadurch erhalten, dass man kobaltfreies Nickelchlorür sublimirt und das Sublimat bei starker Hitze im Wasserstoffstrome reducirt. Von der Schwefelnatriumlösung fällen 50 ccm zweckmässig 0.25 g Nickel, welche letztere Menge oder eine äquivalente Menge Oxyd oder Salz man in 5 ccm concentrirter Salpetersäure löst, mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak übersättigt, mit gesättigter Schwefelnatriumlösung probirt und dieselbe dann entsprechend verdünnt. Zur Titerstellung des Kupfers verwendet man galvanisches Kupfer.

Sollen aus den Schwefelungen des Nickels und Kobalts die Metalle getrennt werden, so filtrirt man dieselben ab, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, löst in Königswasser, vertreibt die Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure, verdünnt stark, neutralisirt mit kohlensaurem Natron in einem Kolben fast vollständig, fügt aufgeschlämmten kohlensauren Baryt hinzu, leitet Chlorgas $^1/_2$ Stunde ein, wobei schwarzes Kobaltsesquioxyd gefällt wird, löst dieses in Salzsäure, fällt den Baryt durch Schwefelsäure, fügt überschüssiges Ammoniak hinzu und titrirt das Kobalt mit Schwefelnatriumlösung. Aus dem nickelhaltigen Filtrate

wird der Baryt ebenfalls durch Schwefelsäure gefällt, Ammoniak hinzugefügt und das Nickel durch Schwefelnatrium titrirt.

Modification.

Auf englischen Hütten, z. B. zu Swansea, fällt man aus der Lösung von Erzen das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und bestimmt dasselbe durch Titriren mit Cyankaliumlösung. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage wird nach dem Verdunsten des Gases mit Salpetersäure eingedampft, durch Ammoniak Eisenoxydhydrat gefällt oder, wenn viel davon vorhanden, dieses noch 2—3 mal aufgelöst oder dasselbe mit essigsaurem Natron abgeschieden, und dann Nickel und Kobalt in der ammoniakalischen Lösung wie angegeben mit Schwefelnatrium titrirt.

Winkler's Probe.

2) Winkler's Titrirmethode für Nickel und Kobalt.[1]) Dieselbe beruht darauf, dass man nach Künzel's Methode einmal Nickel und Kobalt mittelst titrirter Schwefelnatriumlösung zusammen bestimmt, dann das Kobalt mittelst Quecksilberoxydes und titrirten Chamäleons ermittelt und aus der Differenz den Nickelgehalt findet. Man bringt das Probirgut mittelst Salzsäure, weniger gut Schwefelsäure, in Lösung, fällt aus der sauren Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs Cu, Pb, Bi, As, Sb, filtrirt, erhitzt das Filtrat zum Kochen behufs Austreibung des Schwefelwasserstoffs, oxydirt das Eisen durch chlorsaures Kali, treibt durch Erhitzen freies Chlor aus, fällt Thonerde und Eisenoxyd durch essigsaures Natron (S. 279), wobei leicht etwas Nickel mit niedergeschlagen wird, filtrirt, verdünnt die Lösung auf ein gewisses Volumen und misst davon zwei gleiche Volumina ab, das eine zur Bestimmung des Nickels und Kobaltes zusammen, das andere zur Ermittelung des Kobaltgehaltes. Die Flüssigkeit muss frei von Mangan sein und kann als unschädlich Erden und Alkalien enthalten.

a) Bestimmung des Nickels und Kobaltes zusammen. Man übersättigt die abgemessene Flüssigkeit mit Ammoniak, erhitzt sie in einem Kolben zum Kochen und fällt nach Künzel's Methode Nickel und Kobalt mit Schwefelnatriumlösung aus, wobei das die Beurtheilung des Reactionsendes erleichternde Klären der Flüssigkeit durch Zusatz von Salmiak und häufiges Schwenken des Kolbens befördert wird. Man muss diesen Versuch wenigstens doppelt anstellen, um controlirende Resultate zu erhalten.

b) Bestimmung des Kobaltes. Die zweite Portion Lösung versetzt man zur Abscheidung eines etwaigen Schwefelsäuregehaltes mit etwas Chlorbarium und fügt, ohne den gebildeten schwefelsauren Baryt abzufiltriren, eine beliebige Menge nasses Quecksilberoxyd hinzu, welches durch Fällen von Quecksilberchloridlösung mit Aetzkali, Auswaschen des Niederschlages durch Decantiren und Aufbewahren als nasser Schlamm erhalten wird. Zu der völlig abgekühlten Flüssigkeit lässt man unter stetem Umrühren titrirte Chamäleonlösung so lange eintröpfeln (nicht in grösserer Menge zufliessen, selbst wenn man den Titerverbrauch schon im Voraus kennt), bis die letzten Tropfen die Lösung bleibend zwiebelroth färben, worauf man die verbrauchten ccm Normallösung abliest. Nach einigem Stehen verbleicht die Farbe allmählich, was aber nicht weiter stört. Hierbei verwandelt das Chamäleon

1) Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem. 3. Jahrg. 1864, S. 265, 420.

das Kobaltoxydul in Oxyd und dieses wird vom Quecksilberoxyd niedergeschlagen, während Nickeloxydullösung von beiden Reagentien nicht verändert wird [$6 CoCl_2 + 5 HgO + 11 H_2O + K_2O, Mn_2O_7 = 3(Co_2O_3, 3 H_2O) + 2(MnO_2, H_2O) + 5 HgCl_2 + KCl$].

Die Titerflüssigkeit erhält eine passende Stärke, wenn man 5—6 g übermangansaures Kali in 1 l Wasser löst, wo dann 1 ccm 6—7 mg Kobalt fällt. Das niedergeschlagene Kobaltoxyd- und Mangansuperoxydhydrat bräunen das in der Flüssigkeit suspendirte gelbe Quecksilberoxyd und, indem man während des Titrirens eine frische Portion von letzterem zusetzt, reisst dasselbe die Oxydhydrate rascher zu Boden. Man kann auf diese Weise im Nickel noch $^1/_{1000}$ Kobalt nachweisen.

Als wesentliche Erfordernisse zum Gelingen dieser Probe haben sich die folgenden herausgestellt:

α) Das Chamäleon muss als reines umkrystallisirtes Salz angewandt werden, weil die rohe Schmelze kohlensaures Kali enthält, welches neben Kobaltoxyd auch Kobalt- und Nickeloxydul niederschlägt. Letzteres würde durch mechanische Umhüllung einen Theil des Kobaltes der Einwirkung des Chamäleons entziehen, die Umsetzung verlangsamen und das Reactionsende undeutlicher machen.

β) Die Titerstellung des Chamäleons muss durch reines Kobalt, z. B. nicht durch Kleesäure, geschehen. Es wird nämlich bei der Fällung ein Theil des Kobaltes mechanisch als Oxydul mit niedergerissen, welcher Fehler sich eliminirt und derselbe bleibt, wenn man die Titerbestimmung immer mit reinem Kobaltmetall vornimmt. Letzteres wird dadurch erhalten, dass man mit öfters umkrystallisirtem nickelfreiem Purpureokobaltchlorid einen Porzellantiegel bis zu ein Drittel füllt, diesen in einen Platintiegel mit durchbohrtem Deckel und Gaszuführungsrohr stellt, einen raschen Strom gereinigtes Wasserstoffgas in den Tiegel leitet, denselben erst gelinde, dann nach Verdampfung des meisten Chlorammoniums stärker und zuletzt bis zum heftigsten Glühen so lange erhitzt, als noch salzsaures Gas entweicht, welches der herausbrennenden Gasflamme eine bläulichrothe Färbung ertheilt. Unter fortwährendem Zuleiten von Wasserstoffgas lässt man den Tiegel erkalten, löst dann das an den Tiegelwänden als glänzendes dünnes Blech haftende metallische Kobalt ab und zur Titerbestimmung eine entsprechende Menge davon in warmer Salzsäure auf, verdünnt mit kaltem Wasser und titrirt das Kobalt mit Chamäleon und Quecksilberoxyd.

γ) **Mangan** verhält sich ebenso wie Kobalt; Manganchlorür wird durch das Chamäleon oxydirt und als Oxydhydrat vom Quecksilberoxyd niedergeschlagen, wodurch die Kobaltbestimmung falsch wird; dagegen lässt sich Mangan auf diese Weise neben Eisen als Oxyd, Nickel und Zink bestimmen. Eisenoxyd neben Kobalt in Lösung wird durch Quecksilberoxyd gleich niedergeschlagen und stört nicht weiter; desgleichen ist Zink indifferent. Dagegen verlangsamt die Gegenwart von Schwefelsäure die Reaction; Phosphorsäure, Arsensäure und die Sauerstoffsäuren des Chlors und Stickstoffs verhindern sie, auch nur in geringer Menge vorhanden, vollständig.

IV. SILBER.

Probirmethoden.

118. Allgemeines. Zur dokimastischen Bestimmung des Silbers[1]) in reicheren und ärmeren Substanzen bedient man sich meist des trockenen Weges, nur für silberreichere Legirungen (Münzen, Barrensilber, Brandsilber u. s. w.) häufig des nassen Weges (Titrirproben). Neuerdings ist jedoch auch für Erze eine volumetrische Probe empfohlen, die indess ohne Weiteres nur eine beschränkte Anwendung finden kann.

Trockene Proben.

Bei sämmtlichen Proben auf trockenem Wege sucht man das Silber, je nach seinem Verbindungszustande und seinen Begleitern, auf passende Weise an Blei zu binden und das silberhaltige Blei (Werkblei) in einem porösen Gefässe (Kapelle, S. 103) einem oxydirenden Schmelzen (Abtreiben) auszusetzen, wobei die entstehenden Oxyde (Blei-, Kupferoxyd u. s. w.) von der Kapelle eingesogen werden, das Silber aber auf dessen Boden zurückbleibt. Dasselbe schmilzt nach älteren Angaben bei 1000°, nach Becquerell bei 960°, nach Violle und Schertel bei 954°.

Entstehung von Silberverlusten.[2])

Trotzdem diese Probe zu den genauesten der Dokimasie gehört und noch Silbergehalte angiebt, welche sich auf keine andere Weise, namentlich nicht auf nassem Wege bestimmen lassen, so findet man doch den Silbergehalt danach um eine variable Grösse zu gering. Dies hat einestheils seinen Grund in der Flüchtigkeit des Silbers, welche durch andere leichtflüchtige Substanzen (Antimon, Arsen, Zink u. s. w.) noch erhöht wird, anderntheils in der Oxydirbarkeit des Silbers beim Abtreiben durch einen Ueberschuss von Bleioxyd, infolge dessen sich gebildetes Silberoxydul, Ag_2O, in Verbindung mit Bleioxyd in die Kapelle zieht (Silberverlust durch Kapellenzug). Weniger finden diese Verluste statt bei der Extraction des Silbers durch Blei (Ansieden), als beim Abtreiben und zwar nimmt die Silberverflüchtigung zu mit steigender Temperatur und Zeitdauer des Treibens (bei grossen Bleikönigen), sowie der Anwesenheit von mehr oder weniger anderen flüchtigen Metallen, welche, schon unter dem Schmelzpunkte des Silbers flüchtig, dasselbe zur Verdampfung disponiren. Der Silberverlust durch Kapellenzug wächst mit der Temperatur, der Porosität der Kapellen, der Zeitdauer, also mit der Menge des abzutreibenden Bleies und mit der Abnahme des Silbergehaltes.

In letzterer Beziehung hat man die Erfahrung gemacht, dass der procentale Silberverlust mit abnehmenden Gehalten zunimmt (bei armen Erzen 2—4 Proc., bei reichen 1—3/4 Proc. beträgt), bei einem Gehalte von 1 Proc. Silber im Probirgute aber auf der Wage kaum bemerklich ist, so dass man diesen Verlust bei silberärmerem Probirgute, namentlich bei merkantilischen Erzproben ganz ausser Berücksichtigung lässt,

1) Blossom, über Gold- und Silberproben, in Amer. Chemist 1871, S. 260. Outerbridge, die Metallurgie und Probirung edler Metalle in Journ. of the Franklin Institute 1871, Nr. 676. Aaron, testing and working silver ores. San Francisco, Dewey & Co. 1877. Percy, Silver and Gold. London 1880, p. 224. 2) B. u. h. Ztg. 1871, S. 277 (Rivot).

denselben aber bei silberreichen Legirungen (Münzen, Brandsilber, Blicksilber u. s. w.) nach durch Versuche ermittelten, zu einer Tabelle formirten Zahlen in Anrechnung bringt, weil derselbe, dem Procentgehalte nach zwar geringer, als bei ärmeren Proben, doch bei höheren Gehalten auf das Resultat influirt. Namentlich steigt der Verlust, wenn man das Korn zuletzt stark erhitzt und enthalten dann die dasselbe umgebenden Glätteschichten das meiste Silber. In Gasmuffelöfen, welche keine Zuglöcher in der Muffel haben (S. 60), pflegt der Silberverlust geringer zu sein, als in gewöhnlichen Muffelöfen und am grössten beim Abtreiben im Fuchse eines Windofens (S. 67). Bei einem Tellurgehalte[1]) des Werkbleies breitet sich das Korn nach dem Blicken im Erstarrungsmomente aus und es spritzen feine Kügelchen fort.

Grösse der Silberverluste.

Plattner[2]) hat für Löthrohrproben den Kapellenzug für jeden wägbaren Silbergehalt unter 1 Proc. bei verschiedenen Bleimengen festgestellt.

Die umfangreichsten Versuche zur Ermittelung der Silberverluste bei der später zu erwähnenden hauptsächlichsten Probe, der Ansiedeprobe, sind von Klasek[3]) mit Přibramer Geschicken sowohl, als mit reinem Silber und Blei angestellt, wobei sich der Hauptsache nach Folgendes ergeben hat:

a) der mit abnehmenden Gehalten zunehmende Silberverlust wird um so grösser, je mehr Blei vorhanden, ohne jedoch in gleichem Verhältnisse mit der Bleimenge zu steigen.

b) Am Ende des Abtreibens ist der Silberverlust am grössten, und es findet sich etwa die Hälfte des ganzen Silberabganges in dem kleinen Theile der Kapellenmasse, auf welchem das Treiben beendigt wird.

c) Unter sonst gleichen Umständen kann bei zu hoher Temperatur der Silberverlust bis 50 Proc. grösser sein, als bei richtig geleiteter Temperatur, indem alsdann die Flüchtigkeit des Bleies und Silbers zunimmt und die in grösserer Hitze lockerer werdende Kapelle mehr Blei- und Silberoxydul einsaugt. Aehnlich verhalten sich gleich von vorn herein zu locker geschlagene Kapellen.

d) Je weiter man das Ansieden fortsetzt, um so kleiner wird zwar der abzutreibende Werkbleikönig und um so geringer der Kapellenzug, aber um so grösser auch der Silbergehalt in den Ansiedeschlacken; es pflegt aber im Allgemeinen der totale Silberverlust bei Erzeugung kleinerer Werkbleikönige geringer zu sein, als bei grösseren, indem wegen längerer Dauer des Treibens sich mehr Silber verflüchtigt und der Kapellenzug wächst. Je weiter man das Ansieden fortsetzt, um so leichter werden die Ansiedescherben durchgefressen.

e) Wurden 20—4 Loth reines Silber mit Villacher Blei angesotten, so gingen 4.84 Proc. von ersterem verloren, und zwar durch Verschlackung und Kapellenzug 3.94 Proc., also durch Verflüchtigung 0.40 Proc. Da jedoch die erhaltenen Silberkörner nicht rein sind, sondern nur 99.5—99.7 Proc. reines Silber enthalten, so steigt obiger Verlust noch um 0.4 Proc.

---

1) Oest. Ztschr. 1873, Nr. 14. B. u. h. Ztg. 1874, S. 292. 2) Plattner-Richter's Probirkunst mit dem Löthrohre. 5. Aufl. 1878, S. 523. 3) Oest. Ztschr. 1857, S. 370.

f) Beim currenten Probiren Přibramer Erze mit 20—1 Loth (S. 183) Silber im Ctr., wenn man 20—30 Proben auf einmal ansiedet und 20 auf einmal abtreibt, also nicht jeder einzelnen die erforderliche Aufmerksamkeit widmen kann, erhielt man folgende Verluste:

Silbergehalt des Erzes im Ctr.				Ausgebracht.	Abgang.
Münzpfd.	oder Loth.	Quentchen.	Denär.	Loth.	Proc.
0.721	20	2	2.00	20	3.03
0.542	15	2	0.10	15	3.26
0.365	10	1	2.20	10	3.76
0.185	5	1	0.30	5	5.10
0.039	1	—	2.78	1	14.80

Zur St. Andreasberger Hütte auf dem Oberharze fand Seidensticker nachstehende Silberverluste:

Silbergehalt des Erzes im Ctr.	Silberverlust.
$1^1/_4$— 4 Loth	4 Proc.
$4^1/_4$— 8 "	3 "
$8^1/_4$— 16 "	2 "
$16^1/_4$— 24 "	1 "
$24^1/_4$—480 "	$^3/_4$ "

Wurden 5 Grains (S. 130) Silber mit steigend 5—175 Grains Blei abgetrieben, so betrug der Silberverlust nach Hambly[1]) auf 1000 Thle. 5.5—18.8 Thle.

Nach Mitchell verflüchtigen sich beim Abtreiben nicht mehr als 2—3 Proc. Blei und selten enthält der Rauch mehr als $^1/_{10000}$ Silber. Während reiche Legirungen einen Gesammtverlust von nur etwa $^1/_{8000}$ geben, so steigt derselbe bei armen Erzen auf $^1/_{500}$.

Man bringt im Grossen gegen die Probe meist mehr Silber (Plussilber) aus, was darin seinen Grund hat, dass man bei der Probe die in die Kapellenmasse eingesogene Silbermenge ausser Rücksicht lässt, während im Grossen der bleiische Herd vom Abtreiben mit seinem Silbergehalte wieder in die Schmelzarbeiten kommt.

Nasse Silberproben.

Die für silberreiche Legirungen übliche Probe auf nassem Wege von Gay-Lussac beruht auf der Fällung des Silbers durch eine titrirte Kochsalzlösung. Da Chlorsilber in salpetersaurem Natron, welches sich bei der Fällung aus salpetersaurer Silberlösung bildet, etwas löslich ist, so werden geringe Silbermengen gar nicht oder nur unvollständig angezeigt, während der trockene Weg die geringsten Silbermengen nachweist, sowie auch Rhodanalkali (Balling's Probe). Bei silberreicheren Substanzen löst sich zwar auch ein entsprechender Theil des Chlorsilbers in der Natronsalpeterlösung auf, allein der dadurch entstehende Verlust, welcher sich wesentlich nach dem ganzen Volumen der Lösung richtet und bei gleichem Volumen in verschiedenen Silberlösungen fast gleich bleibt, ist gegen die zu bestimmende grosse Silbermenge verschwindend klein und wird es um so mehr, je silberreicher das Probirgut ist, so dass dann die nasse Probe genauer als die trockene wird (Münzproben).

Eintheilung der Silberproben.

Die gebräuchlichen Silberproben lassen sich wie folgt classificiren:

1) B. u. h. Ztg. 1856, S. 361.

A. Substanzen, welche keine Legirungen sind.

1) Trockene Proben (Verbleiung und Abtreiben des Werkbleies).

a) Ansiede- oder Eintränkprobe für ärmere und reichere z. B. schwefel-, antimon-, arsen- und sauerstoffhaltige Substanzen jeder Art, als: Erze (Gediegen Silber mit 97—99.8 Ag, Antimonsilber Ag_2Sb bis Ag_6Sb mit 64—84 Ag, Tellursilber Ag_2Te mit 62.7 Ag, Geschmeidig Glaserz Ag_2S mit 87.1 Ag, Sprödglaserz (Melanglanz) $5Ag_2S, Sb_2S_3$ mit 68.3 Ag, Miargyrit Ag_2S, Sb_2S_3 mit 36.9 Ag, Lichtes Rothgiltigerz $3Ag_2S, As_2S_3$ mit 65.4 Ag, Dunkles Rothgiltigerz $3Ag_2S, Sb_2S_3$ mit 60 Ag, Polybasit (Eugenglanz) $(Cu_2S, Ag_2S)_9 (Sb_2S_3, As_2S_3)$ mit 64—72 Ag und 10—3 Cu, Fahlerz (S. 201), Silberkupferglanz Cu_2S, Ag_2S mit 53.1 Ag und 31.2 Cu, Chlorsilber AgCl mit 75.2, Bromsilber AgBr mit 57.4, Jodsilber AgJ mit 45.9 Ag, ferner silberhaltige Blei-, Kupfer-, Zink-, Arsenerze, Schwefel- und Magnetkies, Leche, Speisen, Abzug, Abstrich, Herd, Schlacken, sonstige Hüttenabfälle etc.

b) Tiegelschmelzprobe mit Blei oder Glätte am besten für schwefel-, antimon- und arsenfreie Erze und Producte (Silberkerate, gediegen Silber, Schlacken, metallisch Silber haltende Krätzen u. dergl.).

c) Combinirte Blei- und Silberprobe. Für bleiische Erze und Producte (silberarmer und bleireicher Bleiglanz, Glätte, Abzug, Abstrich u. s. w.).

2) Nasse (maassanalytische) Proben.

a) Mit Rhodanammonium (Balling's Probe).

b) Mit Kochsalzlösung.

B. Legirungen.

1) Trockene Proben.

a) Directes Abtreiben ohne Bleizusatz für silberhaltiges Blei (Werkblei, Frischblei u. s. w.) und Wismuth.

b) Directes Abtreiben mit Bleizusatz für silberreicheres und kupferhaltiges Silber (Münzproben oder Feinproben für Münzen, Brandsilber, Blicksilber, Silberamalgam u. s. w.).

c) Ansieden und Abtreiben für silberärmere Legirungen von Kupfer (Schwarzkupfer, Gaarkupfer, Kienstöcke, Messing, Tombak, Bronce, Argentan u. s. w.), Eisen (Eisensauen), Zinn, Zink u. s. w.

2) Nasse Proben.

a) Maassanalytische Proben.

α) Gay-Lussac's Chlornatriumprobe.

β) Volhard's Rhodanprobe.

b) Gewichtsanalytische Proben.

Ostindische Münzprobe mit Chlornatriumlösung.

3) Hydrostatische Probe.

Karmarsch's Verfahren.

Substanzen, welche keine Legirungen sind, müssen fein gerieben und durch sehr feine Siebe geschlagen werden (S. 18); bleiben dabei geschmeidige Substanzen (Silber, Glaserz, Kupfer aus Kupferstein, Blei aus Schlacken und Abzügen u. s. w.) auf dem Siebe zurück, so ist die Siebgröbe für sich zu probiren (S. 18).

Zubereit. des Probirgutes.

Spröde Legirungen werden gröblich zerkleint, geschmeidige in Schnitzel geschnitten (S. 22).

I. Abschnitt.

Proben für Substanzen, welche keine Legirungen sind.

1. Capitel.

Trockene Proben.

Theorie.

119. Allgemeines. Diese Proben bezwecken die Ansammlung des Silbergehaltes eines Erzes etc. zunächst in Blei (Werkblei), welches sowohl im metallischen, als auch oxydirten Zustande (als Glätte) die Schwefel-, Antimon- und Arsenverbindungen u. s. w. des Silbers zerlegt, letzteres frei macht und, im Ueberschusse vorhanden, dasselbe aufnimmt ($Ag_2S + Pb_x = Ag_2Pb_x + PbS$; $Ag_2S + 2PbO = 2AgPb + SO_2$; $Ag_2S + PbO, SO_3 = Ag_2Pb + 2SO_2$; $Ag_2O, SO_3 + 3Pb = Ag_2Pb + 2PbO + SO_2$ u. s. w.). Das Werkblei wird alsdann einem oxydirenden Schmelzen (Abtreiben) zur Oxydation des Bleies unterworfen, wobei das Silber zurückbleibt. Je nach den fremden Beimengungen muss die Oxydation mehr (Ansiede- oder Eintränkprobe für Schwefel- und besonders für Antimon- und Arsenverbindungen) oder weniger energisch sein (Tiegelprobe am besten für Substanzen, welche freies Silber oder solches gebunden an Sauerstoff und Salzbilder enthalten). Bleireiche und silberarme Substanzen kann man zunächst auf Blei probiren und dann den Bleikönig abtreiben (combinirte Blei- und Silberprobe).

Auswahl der Proben.

Während die Ansiedeprobe eine generelle Probe ist, sich für alle Silberverbindungen eignet, namentlich auch Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle dabei sicher durch den Sauerstoff der Luft und das im Ueberschusse sich bildende Bleioxyd beim Eintränken zersetzt werden, so wendet man die Tiegelprobe am rationellsten wegen minder kräftiger oxydirender Wirkung des Bleioxydes bei gleichzeitiger Anwesenheit

eines Reductionsmittels für von Schwefel, Antimon und Arsen freie oder daran arme Silberverbindungen an und hat dann den Vortheil, dass man grössere Mengen Probirgut, als im Ansiedescherben, nehmen kann, was einen besseren Durchschnitt und geringere Silberverluste zulässt. Während man in Deutschland zum Probiren von Erzen und Hüttenproducten meist die Ansiedeprobe anwendet (für Krätzen, Schlacken u. s. w. auch die Tiegelprobe), so ist die Tiegelprobe für Erze der verschiedensten Art auf nordamerikanischen Hütten üblich. Amerikanische Probirer behaupten, aus armen Erzen mit 0.060—0.075 Proc. Silber durch die Tiegelprobe 5—8 Proc. Silber, aus reicheren Erzen mit 0.125—0.155 Proc. Silbergehalt 5 Proc. mehr auszubringen. Mit aller Sorgfalt von deutschen Probirern angestellte vergleichende Versuche[1]) haben aber ergeben, dass die eine Probe der anderen nicht merklich überlegen ist, wie auch nachstehende Resultate erweisen:

	a.	b.	c.
Tiegelprobe .	4.60	0.100	0.156
Ansiedeprobe	4.51	0.112	0.160
Löthrohr . .	4.55	—	—

A. Ansiede-, Verschlackungs- oder Eintränkprobe.

Anwendbarkeit der Probe.

120. Allgemeines. Diese Probe passt für Substanzen mit jedwedem Silbergehalte und der verschiedensten Verbindungsweise des Silbers und ist somit eine Generalprobe für alle silberhaltigen Substanzen. Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, dass man das Probirgut mit metallischem Blei einem oxydirenden Schmelzen (Ansieden) unterwirft, wobei vorhandene Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle theils direct durch die Luft, theils durch das gebildete Bleioxyd oxydirt und von letzterem verschlackt oder verflüchtigt werden, während das überschüssige nicht oxydirte Blei das beim Rösten oder direct durch Umsetzen mit Blei aus seinen Verbindungen frei gemachte Silber aufnimmt und Werkblei zum Abtreiben bildet. Vorhandene saure erdige Substanzen werden durch das Bleioxyd verschlackt, basische bedürfen eines Zuschlages von Borax oder Glas, desgleichen auch strengflüssige. Blei schmilzt bei 334° C. und verdampft bei Luftzutritt noch unter dem Schmelzpunkte des Bleioxydes von 980° C.

Theorie.

Modificationen.

Die bei diesem Verfahren vorzunehmenden Modificationen werden hauptsächlich durch den verschiedenen Gehalt an Silber und die Qualität und Quantität der fremden Beimengungen veranlasst.

Einfluss der Reichhaltigkeit.

1) Modificationen infolge verschiedenen Silbergehaltes.

Die Grösse des Silbergehaltes ist von Einfluss auf:

Einwage.

a) Die Grösse der Einwage. Da grössere Silberkörner leichter spratzen, was zu Verlusten führt, einen auf der Wage merklichen Kapellenzug (S. 291) erleiden u. s. w., so wägt man bei mittelreichen Substanzen, welche unter 1 Proc. Silber enthalten, 2.5—5 g (1/2 bis 1 Ctr.) Probirgut ein, je nach den fremden Beimengungen, welche einen grösseren oder geringeren Bleizusatz erfordern, den der Ansiedescherben aufnehmen muss. Von reichen Substanzen, z. B. solchen mit über

1) B. u. h. Ztg. 1867, S. 85, 102; 1874, S. 68; 1877, S. 282.

1 Proc. Silber, nimmt man nur 2.5—1.25 g (1/2—1/4 Ctr.), zuweilen nur 1—1/2 g Einwage. Arme Substanzen erfordern zur Erlangung eines auswägbaren Silberkornes (von 1/2 Pfdthl.[1]) im Ctr. = 0.005 Proc. und darüber) die Anfertigung einer grösseren Anzahl Proben (bei Probirblei mit 0.5 Pfdthl. Silber in 100 Ctrn. z. B. an 100 und mehr), deren jede man zu 2.5—5 g (1/2—1 Ctr.) einwiegt, ansiedet, je 2—4 der erhaltenen Werkbleikönige abermals durch Ansieden verschlackt und diese Operation mit den erfolgenden Königen so oft wiederholt, bis man einen König erhält, der dann abgetrieben wird (Concentrationsprobe). Man treibt auch wohl jeden der erhaltenen Könige direct theilweise ab und giesst dann das concentrirte Blei von mehreren Kapellen in eine zusammen, treibt weiter, schüttet wieder zusammen u. s. f., bis man alles Blei in einer Kapelle hat. Bei diesem letzteren Verfahren bringt man mehr Silber aus, als bei dem ersteren, indem die Verschlackungsverluste vermindert werden. Wo es angeht, z. B. bei leichtflüssigen, nicht zu armen und wenig Blei (das 4—8fache) erfordernden Substanzen siedet man wohl 10 g (2 Ctr.) zugleich an, treibt auch wohl 2 Könige auf einer Kapelle ab, wenn sie nicht zu gross sind.

Probenzahl.

b) Die Anzahl der einzuwägenden Proben.

Um stimmende Resultate zu erhalten, bedarf es um so weniger Proben, je gleichmässiger das Silber im Erze u. s. w. vertheilt ist und je weniger flüchtige, dasselbe zum Verdampfen disponirende Substanzen vorhanden sind. In durch Verwaschen erhaltenen Schliegen, sowie in Substanzen, in welchen sich spröde Silberverbindungen finden, lässt sich das Silber meist so gleichmässig vertheilen, dass zwei Proben genügen, wenn sie nahezu übereinstimmende Resultate geben. Bei Stufferzen mit geschmeidigen Silbererzen entstehen die grössten Differenzen. Je reicher die Erze werden, um so ungleichmässiger pflegt das Silber sich darin vertheilt vorzufinden und um so mehr Proben sind anzustellen, aus deren Resultaten man den Durchschnittsgehalt berechnet. Letzteres ist besonders auch bei minder reichen Substanzen erforderlich, welche silberhaltige geschmeidige Bestandtheile mit spröden gemengt enthalten (z. B. Silbererze mit gediegen Silber, Glaserz und Rothgiltigerz; Krätzen (S. 13) mit gediegen Silber oder kupferhaltigem Silber im Gemenge mit Sand, wegen ungleicher Silbervertheilung und Strengflüssigkeit besonders schwierig zu probiren; ferner mit Blei gemengter Treibabzug etc.). Man sucht dann die durch Sieben abgetrennte geschmeidige Gröbe auf einmal anzusieden, macht von dem Siebfeinen eine grössere Anzahl Proben, nimmt davon den Durchschnitt und berechnet den procentalen Silbergehalt aus dem Siebgroben und Feinen (S. 18). Zuweilen ist ein richtiges Probenehmen bei sehr reichen Gemengen von spröden und geschmeidigen Silbererzen so schwierig, dass man vorhandene kleinere Erzposten in Tiegeln oder auf Ansiedescherben ganz aufarbeitet oder dieselben beim Abtreiben im Grossen einträkt und aus dem Mehrausbringen gegen das im Werkblei enthaltene Silber den Silbergehalt des Erzes berechnet.

Es pflegen in den Bergwerksbezirken gewisse der Erfahrung entnommene Vorschriften zu existiren, welche die Anzahl der anzustellenden

[1]) 1 Ctr. = 5 g = 100 Pfd. à 100 Pfdthle. (S. 129).

Proben je nach dem Silbergehalte des Probirgutes festsetzen; z. B. auf den Oberharzer Hütten macht man die Proben:

2fach	bei	1— 39	Pfdthl. (Quint) Ag im Ctr.
3 "	"	40— 79	" . . . . "
4 "	"	80—149	" . . . . "
6 "	"	150—299	" . . . . "
8—10 "	"	300 u. darüb.	" . . . . "

In Freiberg werden ebenso Erze mit 0.01—0.4 Proc. Ag doppelt, mit 0.41—0.8 Proc. Ag dreifach, mit 0.81—1.5 Proc. Ag vierfach und solche mit 1.51—3 Proc. Ag sechsfach eingewogen.

Gestattete Differenzen.

c) Die gestatteten Differenzen und die Schärfe des Auswägens der Silberkörner.

Auch hierüber existiren auf den verschiedenen Hüttenwerken gewisse Bestimmungen (S. 8). In Freiberg und auf dem Oberharze z. B. wägt man die Silberkörner auf der Kornwage (S. 126) bis zu $^1/_2$ Pfdthl. aus, ermittelt bei mehrfachen Proben den Durchschnittsgehalt und giebt den Gehalt an

bei	1 — 25	Pfdthl.	im Ctr.	von 0.5	zu	0.5	Pfdthl.
"	25.5—200	"	"	" 1	"	1	"
"	200.5 u. darüb.	"	"	" 2	"	2	"

Bei einer Differenz der Proben der einzelnen Probirer von 1 Pfdthl. und darüber werden Schiedsproben erforderlich.

In Přibram sind folgende Ausgleichsdifferenzen zulässig:

Silbergehalt.	Differenzen.
0 —0.15 Proc.	0.01 Proc.
0.15—0.30 "	0.02 "
0.30—0.60 "	0.03 "
0.60—1.20 "	0.04 "
1.20—2.40 "	0.05 "
2.40—4.80 "	0.07 "
4.80—9.60 "	0.10 "
darüber	0.14 "

Bleimenge.

d) Die Bleimenge. Dieselbe kommt weniger in Rücksicht, obgleich sie bei silberreichen Substanzen grösser sein muss, als bei silberärmeren, zur Verminderung der Silberverluste. Je mehr Silber im Verhältniss zum Blei, um so mehr Silber verdampft.

Einfluss fremder Beimengungen.

2) Modificationen infolge der Anwesenheit fremder Beimengungen der Qualität und Quantität nach.

Sowohl erdige Substanzen basischer (Kalkspath, Flussspath, Braunspath, Schwerspath u. s. w.) und saurer Natur (Quarz, Silicate, Aluminate u. s. w.), als auch metallische Beimengungen (Zinkblende, Schwefelkies, Magnetkies, Kupferkies, Bleiglanz, Arsenkies, Nickel- und Kobalterze u. s. w.) üben einen Einfluss namentlich auf die anzuwendende Menge Blei und Borax, sowie auf die Temperatur aus.

Um sich von der Anwesenheit solcher Substanzen der Qualität und Quantität nach ungefähr zu überzeugen, schlämmt man eine gewisse Menge des Probirgutes auf einem kleinen Sichertroge (S. 20) und betrachtet das Zurückgebliebene mittelst der Loupe oder untersucht dasselbe mittelst des Löthrohres.

Bleimenge.

a) Bleimenge. Von dem Kornblei, — welches das Silber aufnehmen, Bleioxyd bilden und als solches Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle

oxydiren und sich mit den gebildeten Oxyden sowohl, als auch mit erdigen Bestandtheilen verschlacken soll —, ist um so mehr anzuwenden, je schwerer sich die Schwefel- u. s. w. Metalle durch Bleioxyd zerlegen lassen, je mehr Schwefel und saure Erden vorhanden und je länger, was eine grössere Verdampfung zur Folge hat, wegen der mehr oder weniger schwierigen Zersetzung der Schwefelmetalle u. s. w. die Verschlackung dauert. Nach den Versuchen von Berthier (S. 147) erfordern die geringste Bleimenge bleiische Erze, dann folgen zinkische, kupferhaltige arme und reichere, und das meiste Blei (das 20 fache) bedürfen nickel- und kobalthaltige Substanzen, deren Oxyde sehr strengflüssig sind. Wegen der schwierigeren Oxydirbarkeit dieser letzteren Metalle, namentlich des Nickels, bedürfen sie, wenn ihr Gehalt über 4—5 Proc. steigt, einer wiederholten Verschlackung mit Blei, weil sich sonst beim Abtreiben des nickel- und kobalthaltigen Werkbleies eine nicht in die Kapelle ziehende strengflüssige oxydische Kruste bildet. Kupfer, zur Ueberführung in die Kapelle das 16 fache Blei erfordernd, giebt beim Abtreiben eine strengflüssigere Verbindung von Kupferoxydul und Bleioxyd und auch eine strengflüssigere Legirung, welche beim Erkalten der Kapelle leicht erstarrt und sich überall schwieriger trennen lässt. Zinnhaltige Erze müssen wiederholt mit Blei und Borax angesotten werden, weil sonst beim Abtreiben unter Ausblühen von Zinnoxyd die Proben leicht erfrieren. Da ein grösserer Kieselsäuregehalt viel Bleioxyd verschlackt und dieses auf die Schwefelmetalle unwirksam macht, so muss bei einem solchen ein grosser Ueberschuss von Blei gegeben werden.

Bei einem vorherigen Rösten[1]) schwefelreicher Substanzen entstehen meist grössere Silberverluste, als durch directes Ansieden, indem einestheils Silber bei Anwesenheit von anderen flüchtigen Substanzen (Arsen, Antimon, Zink u. s. w.) beim Rösten zur Verdampfung disponirt wird, anderntheils dabei gebildeter Silbervitriol an den Poren des Röstscherbens adhärirt. Eine solche Röstung würde auch bei zink- und eisenreichen Substanzen zur Bildung sehr zähflüssiger Schlacken beim Ansieden führen.

Nach der später mitgetheilten Beschickungstabelle (S. 301) können silberhaltige Substanzen das 4—20 fache Blei erfordern. Fehlt es an Blei, so wachsen die Silberverluste und es kann ein so unreiner Bleikönig erfolgen, dass sich derselbe nicht abtreiben lässt, indem die gebildeten fremden Oxyde nicht in der Kapelle aufgenommen werden.

Als Probirbleies bedient man sich am zweckmässigsten eines durch den Zinkprocess[2]) oder das Pattinsoniren[3]) soweit entsilberten gekörnten Bleies (S. 157), dass dasselbe in 100 Ctr. à 5 g nicht über 0.5 Pfdthle. Silber enthält. Man braucht dann das nicht zu grob gesiebte Kornblei für alle einzelnen Proben nicht abzuwägen, sondern man wägt das erforderliche Quantum mehrmals ab und taxirt dann die Menge nach dem Augenmaasse, oder man wendet verschieden grosse Löffel (S. 23) an, welche das nöthige auf dem Stiele durch eine Zahl markirte Bleiquantum etwa fassen.

---

1) Markus, in Oest. Ztschr. 1856, S. 105. 2) Kerl, Grundr. d. Metallhüttenkunde. 2. Aufl. S. 308. 3) Ebendas. S. 295.

Hat man silberhaltiges Blei (Frischblei) zu verwenden, so muss die davon für die Ansiedeprobe angewandte Menge (Bleischwere) für sich verschlackt und abgetrieben und das erfolgende Silberkorn demnächst beim Auswägen zu den Gewichten gelegt und so von den Probekörnern in Abzug gebracht werden.

Zu Schemnitz fügt man beim Ansieden kupferhaltiger und schwefelreicher Geschicke ausser metallischem Blei noch Glätte zu.

Boraxmenge.

b) Boraxzusatz. Durch diesen sollen basische Erden und durch die Oxydation von Schwefelmetallen etc. erhaltene Metalloxyde neben Bleioxyd verschlackt, auch bei Anwesenheit strengflüssiger Substanzen (Zinkblende, Kobalt- und Nickelerze) die Schlacken leichtflüssiger gemacht werden. Danach können z. B. an Kalkspath und Zinkblende reiche Erze bis 100 Proc. Borax und mehr erfordern, desgleichen zinnhaltige Substanzen, indem sich Zinnoxyd nur langsam in Borax, leichter in Kali löst. Da zudem das Zinnoxyd, vom Bleioxyde mechanisch aufgenommen, damit eine strengflüssige Masse giebt, so bedarf es später eines grösseren Borax- oder Kalizusatzes. Erze mit sauren Erden bedürfen gar keines Boraxzusatzes, jedoch befördern einige Procent davon den Fluss. Man darf, namentlich bei an Schwefel, Antimon und Arsen reichen Erzen, nicht zu viel Borax auf einmal zusetzen, weil sonst gleich zu Anfang des Ansiedens die ganze Oberfläche des Schmelzgutes von Schlacke überdeckt wird. Es kann sich dann nicht die zur Zerlegung der Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle erforderliche Menge Bleioxyd bilden und es entstehen Silber zurückhaltende Oxysulfurete. Man giebt deshalb, wenn viel Borax nöthig, nur bis 1 g (20 Pfd.) anfangs zu und setzt die übrige Menge in einem Skarnitzel nach der Verschlackungsperiode vor dem letzten Heissthun nach (Nachsetzen von Borax).

Manche Probirer wenden statt des Boraxes oder im Gemenge damit Glas oder Quarz oder einen aus gleichen Theilen Bleiglas und Boraxglas vorher zusammengeschmolzenen Fluss an (Schemnitz). Zu dünne Ansiedescherben oder solche, die zum leichten Durchgehen (S. 95) geneigt sind, überzieht man wohl mit einer Lage Glaspulver, bevor man die Beschickung hineinthut.

Temperaturgrad.

c) Höhe der Temperatur. Diese richtet sich nach der Anwesenheit gewisser Substanzen, und zwar erfordern beim Einschmelzen eine sehr hohe Temperatur:

α) Zinkische Erze, um möglichst viel Zink dabei zu verflüchtigen, welches sonst beim Verschlacken in Oxyd übergehen und dieses eine sehr strengflüssige Schlacke oder eine Sauerstoff abhaltende Kruste geben würde. Letzteres tritt auch in minderem Grade ein, wenn bei dem Einschmelzen eine Röstung stattfindet, weshalb man sie durch möglichst rasches Einschmelzen zu verhindern sucht. Sollte die Schlacke bei sehr hoher Temperatur dennoch einen grösseren Zinkoxydgehalt aufgenommen haben, so legt man ein Stückchen ausgeglühte Kohle oder einen Holzspan auf die Probe, wobei sich Zink reducirt und verbrennt, dann das Metallbad blank wird und die Glättebildung in gehörigem Maasse stattfindet. Fügt man keine Kohle hinzu, so bildet sich leicht ein Silber zurückhaltendes Oxysulfuret. Zinkische Erze verschmilzt man auch wohl zur genauen Silberbestimmung auf einen Lech

und siedet diesen an. Bleibt mehr Zink und Antimon im Blei, so machen dieselben demnächst beim Abtreiben, beim Einsogenwerden als Oxyde mit dem Bleioxyde in die Kapelle, diese rissig.

β) Arsenikalische Erze. Bei nicht hinreichend hoher Temperatur hinterlassen dieselben einen nicht völlig geschmolzenen Rand, den man dann wohl durch Aufstreuen von etwas Kohlenstaub oder Glätte zu entfernen sucht. Auch trägt man wohl Borax nach.

γ) Eisenreiche Substanzen, z. B. Rohsteine, schmilzt man zur Vermeidung einer Röstung und infolge dessen der gleich anfänglichen Entstehung einer eisenreichen dickflüssigen Schlacke in möglichst hoher Temperatur ein und setzt später Borax nach.

δ) Kobalt- und nickelhaltige Erze erfordern wegen Bildung strengflüssiger Oxyde beim Einschmelzen und Verschlacken eine hohe Temperatur und später ein Nachsetzen von Borax.

Strengflüssige Proben setzt man hinten, leichtflüssige vorn in die Muffel.

Beispiele f. Beschikkungen.

Nachstehende Zusammenstellung ergiebt die Beschickungsverhältnisse für häufiger vorkommende Erze und Hüttenproducte, einschliesslich der später noch näher zu erwähnenden Legirungen:

Probirgut.	Einwage. Ctr. à 5 g.	Bleimenge (fach)	Borax (Proc.)	Bemerkungen.
Abstrich	1—2	—	—	Schmelzen auf Blei (S. 192), Ansieden des Bleikönigs mit dem 4f. Blei.
Abzug	1			Absieben der eingemengten Metallkörner, Schmelzen der Siebgröbe und des Siebfeinen getrennt auf Blei (S. 18), Ansieden der Bleikönige mit dem 8f. Blei, Abtreiben und Berechnung des Durchschnittsgehaltes.
Abzugstein	1	8		
After, siehe Fluthafter.				
Amalgam	$^1/_2$—1	6—8		Besetzen der Kapelle in der fast ganz kalten Muffel, allmähliche Steigerung der Temperatur während $1^1/_2$ St. bis zur Glühhitze, Zusatz des 6—8f. Bleies und Abtreiben; bei viel Quecksilber: Destillation in einer Glasretorte und Ansieden des Rückstandes.
Amalgamirrückstände von Dürrerzen.	1	6—9	bis 15	Extraction der Rückstände mit heisser Kochsalzlösung, bis blankes Kupferblech von derselben nicht mehr weiss (von Silber) beschlagen wird, Ansieden des getrockneten Rückstandes mit dem 6—9f. Blei und Abtreiben zweier Könige auf einer Kapelle.
Amalgamirsilber	$^1/_{10}$—$^2/_{10}$	13—16		
Antimonerze	$^1/_{20}$	16	bis 100	
Antimonsilber	$^1/_{20}$	32	bis 80	

Probirgut.	Einwage. Ctr. à 5 g.	Blei-menge (fach).	Borax (Proc.).	Bemerkungen.
Argentan	1/10	20—24	bis 50	Siehe: kobalt- und nickelhaltige Erze oder Nickelprobe.
Arsenikalische Erze	1/10—2/10	bis 16	bis 50	und mehr. Einschmelzen bei sehr hoher Temperatur und Entfernung eines etwa gebliebenen ungeschmolzenen Randes durch Aufstreuen von Kohlenpulver oder auch Glätte, auch wohl Umrühren mit einem eisernen Haken. Namentlich ist Arsenkies strengflüssig.
Blei, und zwar:				
a) Silberarmes Blei (Frischblei, Pattinson'sches Armblei, Probirblei u. s. w.).	4—8			Verschlacken von bis 100 u. mehr Proben von 4—8 Ctr. (20—40 g) jede, Concentration der Könige zu einem einzigen von etwa 4—5 Ctr. (20—25 g) Schwere und Abtreiben desselben, oder theilweises Abtreiben jeder Probe und wiederholtes Zusammenschütten der Reste, bis sich zuletzt Alles in einer Kapelle befindet (S. 297).
b) Silberreiches Blei (Werkblei, Parkes'sches oder Pattinson'sches Reichblei u. s. w.).	1—6			1—6 Ctr. (5—30 g) werden direct auf der Kapelle abgetrieben oder bei vorhandenen Unreinigkeiten zuvor für sich oder mit 4—6 Ctrn. (20 bis 30 g) Kornblei verschlackt (Hartblei, Abzugswerke vom Pattinsoniren u. s. w.).
Bleiglanz, reiner .	1	5— 6	0—15	
„ kiesiger .	1	8—12	20—30	
„ blendiger	1	8—12	20—30	
Bleispeise	1/2	10—20	15—25	Je nach dem Kupfer-, Nickel- und Kobaltgehalte mit dem bis 20fachen Blei bei hoher Temperatur angesotten, je 2 Könige nochmals verschlackt und abgetrieben; bei grösserem Nickelgehalte (über 4 Proc.) wiederholtes Verschlacken mit jedesmaligem Bleizusatze.
Bleistein, bleireicher	1	8—10	5—10	
„ eisenreicher	1	9—12	15—30	Anfangs wenig, dann 12—20 Proc. Borax nachsetzen; je eisenreicher, um so stärkere Hitze beim Einschmelzen.
„ kupferreicher .	1/2	12—16	15—30	
„ kupfer-, nickel- u. kobalthaltiger, letzterer mit unter 5% Co.	1/2	12—20	15—30	
Blicksilber mit 95 bis 96 Proc. Ag. . .	1/10—2/10	4—5		Directes Abtreiben auf der Kapelle (§ 126).
Brandsilber mit 97 bis 99.5 Proc. Ag .	1/10—2/10	3—4		Desgl. (§ 126).
Bronce	1/4—1/2	20—24	20—25	Mehrmaliges Ansieden mit viel Blei bei späterem Nachsetzen von viel Borax oder besser Kali, weil das mechanisch vom Bleioxyde auf-

Probirgut.	Einwage. Ctr. à 5 g.	Blei-menge (fach)	Borax (Proc.)	Bemerkungen.
				genommene Zinnoxyd eine strengflüssige Schlacke erzeugt. Bleibt viel Zinn im Blei, so erfriert die Probe leicht wegen ausblühenden Zinnoxydes.
Darrkupfer . . .	1/2	16—20	10—15	
Dürrerze, saure . .	1	8		
„ basische .	1	8	bis 100	mit Nachsetzen von Borax.
„ basische u. saure .	1	8	15—20	
„ kiesige .	1	9—10	15—20	
„ sehr kiesige . .	1/2	10—15	10—20	
„ blendige .	1/2	10—15	10—20	
„ kupferhaltige . .	1/2	12—15	10—20	
Eisen (Stabeisen, Roheisen, Stahl, Eisensauen).	1	8—12	bis 50	Das Eisen wird entweder mit Salpetersäure in einer Porzellanschale zur Trockne gedampft, stark erhitzt und das erfolgende Oxyd mit dem 8—12fachen Blei und bis 50 Pfd. (2.5 g) Borax angesotten, oder 1 Ctr. (5 g) Eisen mit 1/2 Ctr. (2.5 g) Schwefel (oder 1 Ctr. [5 g] silberfreiem Schwefelkiese) in einer bedeckten Bleitute unter der Muffel geglüht und die entstehende Schwefelung wie Rohstein behandelt, oder 50 Pfd. (2.5 g) Eisen gehörig zerkleinert, mit dem 8—10fachen Blei eingeschmolzen, dann in einem Skarnitzel mehrmals Schwefel zugesetzt, bis das Eisen in Schwefeleisen umgewandelt ist, welches sich leichter verschlackt. Man kann auch bei sehr heissem Ofen und nicht zu viel Eisen dieses direct unter Zusatz von Borax ohne Schwefel verschlacken, nur dauert dies länger.
Eisensau, wie Eisen.				
Extractionssilber mit 98—98.5 Proc. Ag	1/10—2/10	5—6		Directes Abtreiben auf der Kapelle.
Extractionsrückstände, siehe Rückstände.				
Fahlerze	1/2	12—16	10—15	und mehr.
Fluthafter	1/2—1	8—10	10—50	und mehr. Je nachdem die erdigen Beimengungen sauer oder basisch, wird der After wie saures oder basisches Dürrerz beschickt, die Probe vielfach (bis 30fach) angestellt und concentrirt; oder man schmilzt eine grössere Menge Fluthafter (25—50 g) im Tiegel (§ 122) und treibt den erfolgenden Bleiregulus ab. Schneller ausführbar sind Tiegelschmelzproben. Vor dem Schmelzen kann ein Schlämmen erfolgen.
Gaarkupfer . . .	1/2	18—20	10	

Probirgut.	Einwage. Ctr. à 5 g.	Blei-menge (fach)	Borax (Proc.)	Bemerkungen.
Gekrätz, gold- und silberhaltig . . .	1	8—10	bis 15	Behandlung nach S. 13 oder Pochen einer grösseren Menge von Gekrätz, Absieben der gröberen Körner, Trocknen des Siebfeinen (1 Civilpfd. = 500 g) zur Bestimmung der Nässe, wiederholtes Feinreiben und Absieben des Getrockneten, Ausziehen des Eisens mittelst eines Magnetes aus der Gröbe, Ansieden derselben (1—2 Probirctr.) auf einmal mit dem 8—10fachen Blei oder Schmelzen mit 300 Proc. Glätte oder Mennige, 15—20 Proc. Kohlenpulver nebst Soda und Borax im Thontiegel; Ansieden von 4—10 Proben Siebfeinem mit 8—10fachem Blei und 15 Proc. Borax, da die erdigen Beimengungen meist sauer, und Berechnung des Silbergehaltes aus dem Siebgroben und Siebfeinen. Zur Vermeidung eines Spritzens beim Ansieden wird ein kohlenhaltiges Gekrätz vorher geglüht. — Aermere Krätzen mit unter 1/2 Proc. Silber und Gold werden zweckmässig einem Tiegelschmelzen (bis 50 g) mehrfach unterworfen und die Könige abgetrieben (§ 122).
Glätte	8—16			Verschmelzen der Glätte im Tiegel (S. 192) auf Blei und Abtreiben desselben oder bei grösserer Unreinheit des Königs nochmaliges Verschlacken desselben mit Blei.
Hartblei, s. Blei.				
Herd, bleiischer . .	1	6—8	bis 25	und mehr; oder wie Glätte.
Kanonenmetall, wie Bronce.				
Kienstöcke . . .	1/2	16—20	5—10	
Kobalt- und nickelhaltige Erze . .	1/2—1	10—20	bis 200	Einschmelzen wegen Strengflüssigkeit bei sehr hoher Temperatur mit wenig oder gar keinem Borax und 10—20fachem Blei je nach dem Kobaltgehalte, Verschlacken, Zurückschieben der Kruste, wenn das Metallbad nicht mehr dampft, und Zusatz von 100—200 Proc. Borax zur Auflösung der Kruste; bei mehr als 5 Proc. Nickel und Kobalt wiederholtes Verschlacken des Bleikönigs mit frischem Blei (S. 299, 301). Arsennickel zersetzt sich, wenn viel davon vorhanden ist, schwer und schwimmt längere Zeit auf dem Blei, giebt aber, wenn auch zuletzt nicht alles zerstört sein sollte, seinen Silbergehalt ans Blei leicht ab, so

Probirgut.	Einwage. Ctr. à 5 g.	Bleimenge (fach)	Borax (Proc.)	Bemerkungen.
				dass ein wesentlicher Silberverlust auch dann nicht zu fürchten ist. Zuweilen lässt sich das Arsennickel nach dem Erkalten der Probe mechanisch vom Blei trennen.
Kobaltspeise, wie Bleispeise.				
Krätzen, s. Gekrätz.				
Kupferextractionsrückstände . .	$^1/_2$	16	5—10	
Kupferhaltige Erze	$^1/_2$—1	10—20	10—16	Kupferhaltiges Blei ist strengflüssig. Beim Abtreiben gegen das Ende höhere Temperatur (S. 299). Die Kapellen erscheinen nach dem Erkalten mehr oder weniger schwarzgrün. Mit steigendem Kupfergehalte muss der Probirbleizusatz erhöht werden.
Fahlerz mit 30 bis 40 Proc. Cu . .	1	12	10—16	
Kupferkies mit 30 bis 34 Proc. Cu .	1	12	10—16	
Silberkupferglanz mit 30—31 Proc. Cu	1	12	10—16	
Bournonit mit 12 bis 13 Proc. Cu .	1	10	10—16	
Zinnkies mit 28 bis 30 Proc. Cu . .	1	10	10—16	
Buntkupfererz mit 55—60 Proc. Cu .	$^1/_2$	16	10—16	
Kupferindig mit 65—66 Proc. Cu .	$^1/_2$	16	10—16	
Kupferglanz mit 70—80 Proc. Cu .	$^1/_2$	18	10—16	
Kupferschiefer m. 1—5 Proc. Cu. .	1	10	10—16	nöthigenfalls noch 10 Proc. Borax nachzusetzen.
Kupferstein m. b. 30 % Cu.	1	10	10—15	Aussieben mechanisch eingemengten Kupfers, Probiren des Siebfeinen auf Silber, des Siebgroben nach der schwedischen Probe auf Kupfer und des Rückstandes davon auf Silber.
„ „ 30—40 „ „	1	12	10—15	
„ „ 40—60 „ „	$^1/_2$	12—16	10—15	
„ „ 60—70 „ „	$^1/_2$	16	10—15	Ansieden von 2 Proben und gemeinschaftliches Verschlacken beider Bleikönige.
Messing	$^1/_2$	20	bis 50	Einschmelzen bei sehr hoher Temperatur zur möglichsten Verdampfung des Zinkes, Verschlacken und Nachsetzen von Borax.
Molybdänglanz . .	—	—	—	Molybdänglanz wird beim Ansieden nicht zersetzt, sondern muss in der Tute mit der $2^1/_2$ fachen Menge schwarzen Flusses, der $1^1/_2$-fachen Menge Borax und der 6 fachen Menge Kornblei oder Glätte auf Werkblei verschmolzen werden. Dabei entstehen Schwefelkalium und Molybdän, welches letztere sich theils verflüchtigt, theils mit dem Silber ins Blei geht.
Münzen	$^1/_{10}$—$^3/_{10}$	2—16		Directes Abtreiben mit der nach dem Kupfergehalte sich richtenden Bleimenge auf der Kapelle (§ 130).

Probirgut.	Einwage. Ctr.	Bleimenge (fach).	Borax (Proc.).	Bemerkungen.
Nickelhaltige Erze, siehe kobalthaltige Erze	—	—	—	Sind strengflüssig. Beim Abtreiben von nickelhaltigem Blei scheidet sich, sobald das Blei zu treiben beginnt, Nickel aus, erzeugt eine unschmelzbare Kruste auf der Oberfläche und erschwert oder verhindert das Antreiben, in welch letzterem Falle man noch 2—4 Ctr. Blei auf die Kapelle setzen muss.
Nickelspeise, siehe Bleispeise.				
Ofenbrüche. . . .	½—1	10—15	10—20	
Probirblei, siehe Blei.				
Rohstein	1	10—12	bis 100	Einschmelzen bei möglichst hoher Temperatur, damit keine Röstung (S. 301) eintritt, mit 10—15 Proc. Borax und 10—12fachem Blei, demnächst Nachsetzen bis 100 Proc. Borax, weil die Schlacke immer dickflüssiger wird.
„ zinkischer .	½—1	12—15	bis 100	Desgl.
Rückstände von der Schwarzkupfer-Amalgamation u. Silberextraction	½	16—20	5—15	
Schlacken	½—1	8—10	15—20	Bei armen Schlacken Concentrationsproben (S. 297). Schneller ausführbar sind Tiegelschmelzproben (S. 319).
Schwarzkupfer, s. Gaarkupfer.				
Schwefelkies, wie kiesige Dürrerze .	—	—	—	Schwefelkies ist strengflüssig.
Silber, ged. m. anderen spröden u. geschmeidigen Erzen . . .	$\frac{1}{10}$—1	10—15	20—25	Trocknen der Probe, Wägen, wiederholtes Zerreiben und Durchsieben durch ein feines Sieb (S. 18), bis die zurückbleibende Gröbe auf einmal angesotten werden kann. Anstellung von 5—10 Ansiedeproben mit dem Siebfeinen und Berechnung des durchschnittlichen Silbergehaltes aus dem Gehalte des Groben und Feinen.
Tellursilber . . .	$\frac{1}{10}$—$\frac{2}{10}$	20	—	
Tombak, wie Messing.				
Wismuth, wie Blei .				Silberhaltiges Wismuth (z. B. das chilesische Wismuthsilber) giebt beim Abtreiben nie ein blankes Silberkorn; erst nach dem nochmaligen Abtreiben mit etwas Blei wird dasselbe blank.
Zinkische Erze . .	½—1	10—16	15—25	und mehr. Sehr hohe Temperatur zur Verdampfung von Zink beim Einschmelzen, Verschlacken, Auf-

Probirgut.	Einwage. Ctr.	Blei-menge (fach).	Borax (Proc.).	Bemerkungen.
				legen eines Stückchens Kohle, wenn die Schlacke nicht gehörig flüssig, zur Reduction und Verdampfung von Zink, dann erst eigentliche Bleioxydbildung nach dem Blankwerden des Metallbades, nöthigenfalls Nachsetzen von Borax (S. 300). Zinkblende ist strengflüssig.
Zink, silberhaltiges .	$^1/_4$	16	15—20	und mehr. (Siehe zinkische Erze.)
Zinnhaltige Erze .	$^1/_4$—$^1/_2$	20—30	15—25	mit Nachsetzen von Borax oder Kali und mehrmaligem Verschlacken mit Blei (S. 300), Zusatz von Glätte beim Abtreiben, wenn bei zu langsamem Einschmelzen sich viel Zinnoxyd gebildet haben sollte.
Zinnlegirungen, s. Bronce.				

Sonstige Beispiele.

Nach den in vorstehender Tabelle angegebenen Verhältnissen werden im allgemeinen Erze und Hüttenproducte in Freiberg und auf den Oberharzer Werken beschickt. Sonstige Beispiele sind nachfolgende:

Schemnitz.

Schemnitz. Bleihaltige Silbererze: $^1/_2$ Ctr. (5 g) Erz, $^1/_2$ Ctr. Bleiglasfluss (S. 300, 310), 6 Ctr. Villacher Blei, wovon $^1/_3$ mit dem Erze gemengt wird und $^2/_3$ als Decke dienen; dürre schwefelarme Erze und Schliege: wie die vorigen, nur noch 6—8 Pfd. Borax; schwefelreiche Geschicke: $^1/_2$ Ctr. Erz, $^1/_2$ Ctr. Bleiglasfluss, 6 bis 8 Pfd. Borax und 7 Ctr. Blei; kupfer- und schwefelreiche Geschicke: $^1/_2$ Ctr. Erz, 8 Ctr. Blei, $^1/_2$ Ctr. Glätte und 8—10 Pfd. Borax.

Přibram.

Přibram. Bleiglanz: 5 g Erz, 13 g Blei; Bleiglanz mit Erden und Zinkblende: 18 g Blei auf 5 g Erz, 1 g Boraxglas. Einwage bei reichen Erzen 0.5—1 g.

Rothenbach.

Rothenbacher Hütte. $^1/_2$—1 Ctr. Erz mit 8 Ctr. Blei, bei einem Thonschiefer- und Schwerspathgehalt auch Borax; strengflüssige Kupferkiese und Fahlerze kommen hinten, leichtflüssige Erze vorn in die Muffel.

Beschicken.

121. Verfahren beim Ansieden und Abtreiben. 1) Ansieden. Die abgewogene oder gemessene Menge Kornblei (S. 299) wird in zwei Ansiedescherben (Taf. VI, Fig. 75—78) vertheilt, zur einen Hälfte das auf einer Vorwage (S. 127) abgewogene Probirgut (1.25—5 g = $^1/_4$—1 Ctr. oder mehr oder weniger, S. 296) hinzugefügt, beides sorgfältig gemengt, die andere Hälfte Blei darüber gestreut und oben darauf der nöthige Boraxzusatz (höchstens bis 1 g = 20 Pfd.) gegeben. Bei dieser Art des Mengens von Blei mit dem Probirgute tritt namentlich bei specifisch leichten Probemehlen eine vollständigere Entsilberung ein, als beim Vermengen der letzteren mit dem ganzen Bleiquantum.[1]) In Schemnitz mengt man $^1/_3$ Blei mit dem Erze und deckt die übrigen $^2/_3$ darüber. Man setzt gewöhnlich 20—25 Proben auf einmal in die Muffel ein.

Erstes Heissthun.

Mittelst der gewöhnlichen Kluft (Taf. VII, Fig. 127) werden die Ansiedescherben in die hellrothglühende Muffel eingetragen, abgeäthmete Kohlen vor erstere gelegt und bei geschlossener Muffelmündung in Gelbrothglühhitze, bei zinkischen und arsenikalischen Proben in mög-

1) Oest. Ztschr. 1856, S. 362.

lichst hoher Temperatur (S. 300) eingeschmolzen. Zeigt die flüssige Masse (nach 15—20 Min. und mehr) eine völlig glatte Oberfläche ohne ungeschmolzene Partien, welche namentlich bei arsenikalischen Erzen am Rande haften, und ist das weissglühende stark dampfende Metallbad am Rande mit einem dunkleren, schmalen, nicht dampfenden glatten Schlackenringe umgeben, so ist diese Periode des ersten Heissthuns (Röst- und Schmelzperiode) beendigt.

Zu Anfang derselben schmilzt das Blei in der Masse nieder und nimmt dabei schon einen Theil des Silbers aus gediegen Silber, Schwefel-, Arsen- und Antimonsilber auf (S. 295); Erden und fremde Schwefelmetalle gehen an die Oberfläche, erstere werden durch Borax verschlackt, letztere oxydiren sich bei dem nicht völligen Ausschlusse der Luft zum Theil und die daraus entstandenen Oxyde, sowie gebildetes Bleioxyd nehmen an der Verschlackung durch Borax Theil. Der grösste Theil der Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle bleibt aber im geschmolzenen Zustande als Oxysulfuret theils in der Schlacke, theils in dem Blei aufgelöst. Höhere Schwefel- und Arsenmetalle entlassen Schwefel und Arsen als solche und Zink verdampft mit schön grünlichweiss brennender Flamme, während gleichzeitig schweflige, arsenige und antimonige Säure entweichen.

Während sich Zink ziemlich leicht verflüchtigt, so bleiben die letzten Antheile Antimon stets beim Blei demnächst zurück. Tellur lässt sich nur zum Theil verflüchtigen und verlangt zur Oxydation viel Blei. Verbindungen des Silbers mit Jod, Chlor und Brom geben zur Bildung von Dämpfen von Chlor-, Brom- und Jodblei Veranlassung.

Ein Rösten vor dem Zusammenschmelzen giebt kein grösseres Silberausbringen (S. 299) und ist unnöthig, da in der nachfolgenden Periode das gebildete Bleioxyd kräftig oxydirend wirkt. Zu Arany-Idka in Ungarn findet z. B. ein solches Rösten statt. Man beschickt $^1/_2$ Ctr. Erz mit 8 Ctrn. granulirtem Villacher Blei und 15—20 Pfd. Borax, setzt 20—30 Proben in die Muffel, giebt so starke Hitze, dass das Blei schmilzt und die Erztheile auf die Oberfläche gehen, öffnet bei etwas geschlossenem Register die Muffelmündung, lässt 15—20 Min. abrösten und steigert dann während 20—30 Min. die Hitze bis zum Eintritt des völligen Flusses, wo sich dann um das weissglühende stark dampfende Metallbad ein glatter Schlackenring gebildet hat.

Kaltthun oder Verschlacken.

Zur Zerlegung der noch vorhandenen silberhaltigen Antimon-, Arsen- und Schwefelmetalle wird jetzt unter Erniedrigung der Temperatur (Kaltgehen, Verschlackungsperiode) der Luft Zutritt zum Schmelzgute gestattet, indem man die Muffel öffnet, die Kohlen vor den Scherben wegnimmt und nur in der Muffelmündung eine niedrige Kohle liegen lässt, damit die vorderen Scherben nicht zu stark abgekühlt werden. Hierbei bildet sich zunächst Bleioxyd, welches kräftiger als die zutretende Luft die Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle oxydirt und im Ueberschusse vorhanden sich mit den gebildeten Metalloxyden und der bereits vorhandenen Schlacke verbindet (S. 147), während das metallisch ausgeschiedene Silber sich im überschüssigen Blei ansammelt. Man nimmt die Zersetzung als beendigt an, wenn das Metallbad ganz oder nahezu mit Schlacke bedeckt ist (nach 20—30 Min.),

wo dann keine oxydirende Einwirkung der Luft mehr stattfinden kann. Dieser Fall tritt zu früh ein und führt zu Silberverlusten, wenn man von vornherein zu viel Borax anwendet (S. 300), welcher gleich die Oberfläche zuschlackt, ohne dass die Oxysulfurete schon zerlegt sind. Bedarf es eines grösseren Zusatzes von Borax, so nimmt man, wie bereits bemerkt (S. 300), anfangs nur wenig, lässt die Verschlackungsperiode in gewöhnlicher Weise verlaufen und setzt dann erst zur Auflösung im Ueberschusse gebildeter Oxyde, vorhandener basischer Erden oder Zinnoxyd u. s. w. Borax nach. Eine sich bei Nickelerzen nicht selten bildende strengflüssige Kruste schiebt man von Zeit zu Zeit zurück. Wird bei zinkischen Erzen die Schlacke zu steif, so legt man eine abgeäthmete Kohle oder einen Holzspan auf die Probe, bis das Metallbad unter Verbrennen von Zink blank geworden ist und die Glättebildung beginnt. Bleibt bei arsenikalischen Erzen ein nicht völlig geschmolzener Rand, so streut man etwas Kohlenstaub oder Glätte auf denselben.

Je verwandter die Metalle zum Sauerstoffe sind, um so leichter häufen sie sich zu Anfang im oxydirten Zustande an und können ein Erfrieren der Probe herbeiführen, z. B. Eisen, Zinn, Zink u. s. w.

Wie oben angeführt (S. 292), setzt man zur Erzielung minderer Silberverluste lieber das Ansieden weiter fort und treibt einen kleineren Bleikönig ab, als einen grösseren bei abgekürztem Ansieden, wenn nur die Beschaffenheit der Scherben solches zulässt, indem dieselben zuletzt leichter durchgehen (S. 95).

Letztes Heissthun.

Auf das Kaltgehen folgt nun ein etwa 5 Min. langes Heissthun der Proben bei geschlossener Muffelmündung und verstärktem Feuer, damit Metall und Schlacke gehörig dünnflüssig werden und sich gut trennen. Dann nimmt man die Proben mit der Gabelkluft (Taf. VII, Fig. 128) heraus und lässt sie entweder auf dem Probenbleche (S. 136) erkalten oder man giesst zur rascheren Abkühlung den vollständig dünnflüssigen Scherbeninhalt in die mit Kreide oder Röthel ausgestrichenen Vertiefungen eines angewärmten eisernen oder kupfernen Giessbleches (S. 136) aus. Die homogene glasige braune bis grünliche Schlacke untersucht man durch Zerschlagen auf Bleikörner. Um eine möglichst silberfreie Schlacke zu erhalten, bringt man wohl auf dieselbe, bevor der Scherben aus der Muffel genommen wird, 0.2—0.4 g Steinkohlenpulver, in Seidenpapier gewickelt, welches aus der Schlacke Bleikügelchen reducirt, die beim Hinabsinken in die Hauptbleimasse noch Silber mitnehmen. Es wird dann nach dem Verbrennen der Kohle ausgegossen. Man kann auch die Schlacke nach dem Entschlacken des Königs mit Reductions- und Flussmitteln im Tiegel schmelzen. Beim Entschlacken schlägt man die Bleikönige, welche zweckmässig 15 bis 20 g wiegen, zu an den Kanten und Ecken abgestumpften Würfeln und untersucht die Schlacke durch Zerkleinern auf etwa noch eingemengte Bleikörner, wie bemerkt. Die Schlacke ist um so reicher an Silber, je weiter das Ansieden fortgesetzt worden. In der Schlacke ausgeschiedene weisse Partien sind seltener unzersetzter Quarz, als schwefelsaures Natron, durch den Schwefel der Erze und das Natron des Borax gebildet.

Zeigen sich die Könige beim Hämmern spröde, so hat entweder die Verschlackung nicht lange genug gedauert oder es hat an Blei

gemangelt, oder in Folge fehlender Hitze beim letzten Heissthun ist Glätte oder Schlacke mechanisch im Blei eingeschlossen geblieben. Rührt die Sprödigkeit von fremden Beimengungen, z. B. Antimon, Arsen u. s. w. her, so muss der König nochmals mit Blei angesotten werden, bis er weich geworden. Beim Entschlacken spröder Könige kann leicht etwas davon abspringen und Verlust entstehen. Schwefelhaltiges Werkblei spritzt auf der Kapelle beim Abtreiben. Bei einem Kupfergehalte des Probirgutes geht immer ein Theil des Kupfers ins Blei und es bedarf dann der 16—18fachen Menge Blei, um dasselbe in die Kapelle zu führen. Der ganze Process des Ansiedens dauert $^{3}/_{4}$—$1^{1}/_{4}$ Stunde und mehr, je nach der Strengflüssigkeit und Zersetzbarkeit des Probirgutes.

Beispiele. Zu Oker (Unterharz) wird 1 Ctr. (5 g) Probesubstanz (Erz, Stein, Speise, Abzug, Abstrich, Herd u. s. w.) mit 10 Ctrn. (50 g) silberfreiem Kornblei und 15—20 Pfd. (0.75—1 g) Borax im Ansiedescherben gemengt und 10 Pfd. (0.5 g) Borax als Decke gegeben. Das Auswägen der beim Abtreiben auf aus 3 Thln. Holzasche und 1 Thle. Knochenmehl bestehenden Kapellen erfolgenden Silberkörner geschieht bis auf 0.2 Pfdthle. = 0.002 Proc. — In Ungarn[1]) werden 2 halbe Ctr. à 5 g jeder mit dem 8—16fachen Villacher Kornblei derart beschickt, dass $^{1}/_{3}$ des Bleies mit dem Erze und etwas Silberfluss (aus 2 Thln. geschmolzener Villacher Glätte und 1 Thle. calcinirtem Borax) gemengt, dann $^{2}/_{3}$ des Bleies darüber ausgebreitet werden. — In Mexico[2]) siedet man 2—3 g Erz mit dem 10fachen Blei an und wiegt bis auf 0.0005 g aus. Von chlorirend gerösteten Erzen siedet man 5—10 g mit der 10fachen Menge Kornblei an und erfährt dann beim Abtreiben den Gesammtsilbergehalt. Aus einer zweiten Probe wird alsdann das beim chlorirenden Rösten gebildete Chlorsilber mittelst unterschwefligsauren Natrons ausgelaugt und durch Ansieden des Rückstandes und Abtreiben des Bleikönigs die Menge des unchlorirten Silbers gefunden. Ein gleiches Verfahren wendet man in Colorado[3]) an.

Verfahren. 2) Abtreiben. Man stellt in das vordere Drittel der nöthigenfalls ausgethonten Muffel (S. 63) 12 Kapellen in 2 Reihen, in jeder 6, auf, nachdem dieselben wohl bei dem vorhergehenden Treiben bereits vor der Muffel auf dem heissen Steine *f* (Taf. II, Fig. 20) allmählich erhitzt sind, versetzt dieselben zur völligen Austrocknung (Abäthmen) und zum demnächstigen raschen Einschmelzen des Bleies bei geschlossener Muffelmündung innerhalb 15—20 Min. in helle Rothgluth und trägt dann die mit der Backenkluft (Taf. VII, Fig. 129) gefassten Könige von der rechten zur linken Seite zuerst in die vorderste, dann in die hinterste Kapellenreihe, wobei ein gleichmässigeres Einschmelzen des Bleies stattfindet, als wenn man die heissere hintere Reihe früher, als die vordere kühlere besetzen wollte. Man thut auch wohl die Kapellen Abends in den glühenden Ofen, nimmt sie anderen Morgens heraus, bläst sie aus, setzt sie kurz vor dem Abtreiben wieder ein, macht sie rasch heiss und setzt dann die Bleikönige auf (Freiberg).

Stellt man mehr Kapellen in eine Reihe, als 6, oder bildet man noch mehrere Reihen, wie dies zuweilen auf Hüttenwerken geschieht,

1) B. u. h. Ztg. 1871, S. 254. 2) Ebend. 1872, S. 59. 3) Ebend. 1880, S. 108.

wo viele Proben zu machen sind, so lässt sich den einzelnen Kapellen keine so gleichmässige Temperatur ertheilen, was bei reicheren Substanzen auf das Silberausbringen influirt (S. 291).

Nach dem Besetzen der Kapellen giebt man bei geschlossener Muffelmündung eine starke Hitze, damit die Proben möglichst rasch antreiben, das heisst, das anfangs mit einer dunklen Haut überzogene Blei bei blanker Oberfläche zu rauchen beginnt. Man gewinnt durch dieses starke Erhitzen an Zeit und verhütet, dass am oberen Kapellenrande Bleitheilchen hängen bleiben, was bei zu langsamem Einschmelzen leicht eintritt. Ein starkes Erhitzen ist dann besonders erforderlich, wenn die Legirung viel unedle Metalle enthält, namentlich Zinn. Letzteres giebt beim langsamen Einschmelzen viel Zinnoxyd und um dieses in die Kapelle zu führen, bedarf es dann eines Zusatzes von Glätte.

Nach dem Antreiben führt man zur Verminderung der Silberverflüchtigung rasch eine Temperaturerniedrigung herbei durch Schliessen der Zuglöcher bei Holzkohlen- und Cokesöfen (S. 63) und durch Unterlassung der Feuerung und Abstellung des Zuges bei Steinkohlenöfen (S. 63), öffnet die Muffelmündung, legt in dieselbe eine niedrige Kohle und lässt Luft zu den Kapellen treten, wobei sich zunächst das Blei oxydirt, das Bleioxyd an noch vorhandene fremde Metalle Sauerstoff abgiebt und deren Oxyde gemeinschaftlich mit dem Bleioxyde sich in die Kapelle ziehen, während das Silber im metallischen Zustande demnächst grösstentheils zurückbleibt und nur ein geringer Theil durch Bleioxyd oxydirt mit demselben in die Kapelle geht, wodurch der Kapellenzug veranlasst wird (S. 291). Der Schmelzpunkt des Bleies liegt bei 322°, der der Glätte bei etwa 980° C. Um anfangs die hohe Temperatur herabzustimmen, stellt man wohl kalte Ansiedescherben in mehreren Reihen neben- und übereinander hinter die Kapellen und nimmt sie später bei hinreichend gesunkener Temperatur wieder heraus, oder man fährt mit einem Kühleisen (Taf. VII, Fig. 132) über den Proben langsam hin und her, indem man dasselbe ab und an in Wasser abkühlt. Bei richtiger Temperatur, in welcher die geringste Silberverflüchtigung (S. 291) und der mindeste Kapellenzug (S. 291) stattfindet, entsteigt der röthlichbraun glühenden Kapelle lebhaft wirbelnder Bleirauch, das gelbroth glühende Metall ist von einem schmalen dunkleren Glätterande umgeben und es bildet sich am Kapellenrande Federglätte in nach dem Erkalten gelben dünnen Blättchen, die sich im Feuer dem geübten Probirer an ihrem Glanze deutlich zu erkennen geben. Die Federglätte setzt sich leichter an der dem kühlen Luftzuge, also der Muffelmündung mehr zugekehrten Seite an, kann aber auch nahezu ringsum entstehen, wenn man durch Einsetzen von kalten Scherben hinter die Kapellen deren hintere Seite abkühlt. — Bei zu hoher Temperatur steigt der kaum sichtbare Bleirauch gerade in die Höhe und wirbelt nicht, die Kapelle ist weiss und weder Glätterand, noch Federglätte wahrzunehmen. Sinkt die Temperatur zu sehr, so zieht sich der Bleirauch langsam über die dunkelbraunen Kapellen hin, der Glätterand wird bei dunkler Farbe zu stark und es ist dann Gefahr vorhanden, dass die Masse starr wird (die Probe erfriert), was namentlich bei einem grösseren Kupfer-

gehalte des Bleies leichter eintritt. Bei zu sehr gesunkener Temperatur legt man kleine Kohlen vor die Kapellen oder schiebt diese mehr nach hinten, schliesst auch wohl kurze Zeit die Muffel und verstärkt die Feuerung. Dieselben Mittel wendet man auch an, um eine bereits erfrorene Probe wieder zum Treiben zu bringen, bedeckt sie auch wohl mit einem Holzspane, dessen Flamme die Temperatur steigert, allein solche Proben sind, namentlich wenn die Legirung schon silberreicher geworden, wegen grösseren Silberverlustes zu verwerfen. Man sucht die richtige Regulirung der nach dem Antreiben zu hohen Temperatur dadurch am besten zu erzielen, dass man ohne zu schüren hinter die Kapellen leere Scherben setzt. Sinkt die Temperatur zu sehr, so legt man kleine Kohlen bis zur Kapellenhöhe vor; wirkt dies nicht genügend, so nimmt man die leeren Scherben wieder heraus und nur, wenn alles Dieses nicht helfen will, schürt man etwas bei Steinkohlenöfen. Bei Holzkohlenöfen wendet man zum Kühlen meist ein Kühleisen an. Gegen Ende des Treibens, wenn die Glätteaugen grösser sind und das Metallkorn kleiner und strengflüssiger wird, erhöht man, ohne dass jedoch dadurch die Federglätte zum Schmelzen kommt und nicht der obere, sondern nur der untere Glätterand eingesogen wird, die Temperatur, damit die Körner hinreichend rein abblicken, d. h. an ihrer Unterseite kein metallisches Blei (Bleisack) oder Glätte haften bleibt, desgleichen letztere nicht oberflächlich, wo dann das Korn nicht den Glanz und die reine Farbe des Silbers hat, sondern gelblich und trübe erscheint.[1])

Um den richtigen Hitzgrad beim Abtreiben kennen zu lernen, treibt man zugleich mit der Hauptprobe eine genau gewogene Menge chemisch reines Silber mit etwa 5 Ctrn. (15 g) Kornblei ab und sieht zu, wieviel das Silber an Gewicht verloren hat. Der Verlust muss sich innerhalb der Grenzen des Kapellenzuges halten.

Von Einfluss ist auch die Stärke des Luftzuges in der Muffel. Ist derselbe zu stark, so werden die Kapellen zu kühl, die Oxydation findet zwar rasch statt, aber die Silberverflüchtigung wird grösser; bei zu schwachem Zuge geht die Arbeit zu langsam und damit steigt ebenfalls die Silberverflüchtigung.

Gleich nach dem Einschmelzen ist die Masse in der Kapelle mehr flach und zeigt oberflächlich nur kleine bewegliche Pünktchen von Glätte; diese gestalten sich bei weiterem Fortgange des Processes auf der convexer werdenden Metallmasse zu an ihrem minderen Glanze deutlich wahrnehmbaren Schüppchen, welche nach dem Rande zu getrieben und von der Kapellenmasse aufgenommen werden, indem die von Innen nach Aussen stattfindende treibende Bewegung dadurch entsteht, dass die oberflächlich abgekühlten Partien zu Boden gehen und aufsteigenden heisseren Platz machen. Gegen das Ende des Treibens werden, was man namentlich bei grösseren Körnern deutlich gewahrt, die Glättaugen grösser, erscheinen netzartig verbunden (das Blumen) und verschwinden zuletzt unter wiederholtem Kommen und Weggehen eines Regenbogenfarbenspieles, mit dessen völligem Aufhören (Blicken)

1) Nach Hollunder, I, 268, pflegen die praktischen Probirer sprüchwörtlich zu sagen:
Kühle getrieben und heisser Blick
Ist der Probirkunst Meisterstück.

das Korn ruhig wird. Dieses Farbenspiel entsteht dadurch, dass sich in der dünnen Glättehaut das Licht bricht und reflectirt wird. Da bei der convexen Oberfläche des geschmolzenen Silbers dieser Ueberzug nach dem Rande zu immer stärker wird, so treten durch Lichtbrechung in den verschieden dicken Glätteschichten verschiedene Farben in einer gewissen Reihenfolge wiederholt hervor, bis alle Glätte eingesogen ist. Bei kleinen Silberkörnern gewahrt man diese Erscheinungen weniger deutlich, und man erkennt das Ende des Treibens daran, dass das beim Schrägheben der Kapelle mittelst eines Hakens sichtbare Korn bei dunklerer Farbe ruhig erscheint und nicht mehr dampft.

Nach dem Blicken nimmt man die Kapellen, wenn die darin enthaltenen Silberkörner klein sind, sofort heraus und setzt erstere in ihrer Reihenfolge auf das Probenblech; bei grösseren Körnern muss man die Kapellen durch Vorziehen in der Muffel allmählich abkühlen, damit erstere nicht spratzen[1]), was zu mechanischen Silberverlusten führt. Das Spratzen rührt davon her, dass flüssiges Silber Sauerstoff absorbirt und diesen bei plötzlicher Abkühlung und wenn es völlig fein geworden ist, rapide entlässt, wobei blumenkohlförmige Auswüchse auf der Oberfläche des Silbers entstehen, während der Sauerstoff bei langsamer Abkühlung und somit nicht völlig erstarrter Oberfläche entweicht, ohne ein Spratzen hervorzubringen. Durch einen Blei- und Kupfergehalt im Silber tritt diese Erscheinung nicht ein, dagegen verhindert ein Goldgehalt das Spratzen nicht, wenn er nicht zu bedeutend ist. Von der Einwirkung eines Nickel-, Kobalt- und Kupfergehaltes beim Abtreiben war S. 299 die Rede.

Aus den noch heissen Kapellen werden die Silberkörner mittelst einer Kornzange (S. 137) ausgestochen, mit der Kornbürste (S. 137) sorgfältig gereinigt, wohl mit der Loupe besichtigt, dann der Reihe nach in ein mit Vertiefungen versehenes Blei- oder Stahlblech (S. 136) gelegt und auf der Kornwage (S. 126) gewöhnlich bis auf 0.5 Pfdthle. = 0.005 Proc., zuweilen bis auf 2 Pfdthle. = 0.002 Proc. ausgewogen (aufgezogen), wobei man nöthigenfalls das Silberkorn von der Bleischwere zu den Gewichten legt (S. 300). 0.5 Pfdthle. entsprechen resp. 0.1875 und 0.25 mg, je nachdem der Probircentner zu 3.75 oder 5 g genommen wird. Von den zulässigen Differenzen war bereits (S. 298) die Rede.

Die Silberkörner, halbkugelförmig oder fast rund, müssen nach dem Abbürsten oberflächlich silberglänzend sein bei silberweisser Farbe und ohne Spratz, während sie unterwärts matt erscheinen. Gelbliche Farbe, wenn sie nicht von einem grösseren Goldgehalte herrührt, bei nicht völligem Glanze zeigt eine dünne Glättehaut an in Folge nicht gehörigen Abblickens und es kann sich dann unterwärts des Kornes noch Blei (Bleisack) zeigen.

Nach dem Blicken noch längere Zeit forterhitzte Körner erleiden einen Verlust durch Silberverflüchtigung[2]) (S. 291) und auf der blanken Oberfläche des flüssigen Kornes zeigen sich hier und da matte

1) Karsten's Arch. 1. R. 4, 318. Erdm. J. f. ökon. u. techn. Chem. 1, 487; 2, 395; 10, 286 (Lucas). Dingl. 93, 289 (Levol). Erdm. J. f. pr. Chem. 88, 428 (Rose). Poggend. Ann. 20, 618 (Gay-Lussac). Muspratt's Chem. von Kerl und Stohmann 6, 576. Dingl. 229, 197. Pt-, Au-, Bi-, Pd-, Se-Gehalt in B. u. h. Ztg. 1876, S. 329, 332.

2) B. u. h. Ztg. 1869, S. 20 (Christomanos).

Erhabenheiten, welche sich immer mehr an einander reihend die Oberfläche des erstarrten Kornes matt erscheinen lassen und nach Plattner eine Verbindung von metallischem Silber mit Silberoxyd zu sein scheinen. Bei einem Kupfergehalte breitet sich das Korn während des Blickens gewöhnlich etwas aus, kann aber oberflächlich eine ganz weisse Farbe zeigen. Ein geringer Tellurgehalt (S. 292) ertheilt dem Silberkorne eine gestrickte, graulichweisse, matte Oberfläche.

Körner mit Wurzeln, von Rissen in der Kapelle herrührend, pflegen an diesen bleihaltig zu sein. Das Silberkorn ist nicht chemisch rein, sondern nur brandfein, und enthält etwa 997—998 Tausendthle. reines Silber. Die Verunreinigungen im Silber, nach der Qualität des Probirgutes verschieden, compensiren in etwas den Verlust durch Kapellenzug (S. 291) und werden nicht weiter in Rücksicht gezogen. Ein durch Erhitzen des Kornes mit Salpetersäure zu erkennender Goldgehalt (§ 146) ist in Abzug zu bringen.

Die von Metalloxyden mehr oder weniger vollgesogenen Kapellen sind je nach den fremden Beimengungen verschieden gefärbt, z. B. bei reinem Blei gelb, von Kupfer mehr oder weniger schwarzgrün, von Antimon hellgelb bis bräunlichroth, von Arsen weiss oder hellgelb, von Kobalt dunkelgrün und grünlicher Fleck, von Eisen dunkelrothbrauner Fleck zu Anfang der Operation, dann einen dunkeln Ring in der Kapelle bildend, welche corrodirt erscheint, von Nickel dunkelgrün, von Zinn grau, von Zink gelber Ring in der Kapelle und Corrosion derselben. Kommen mehrere Metalle zugleich vor, so entstehen Mischfarben. Ist nur Kupfer anwesend, so kann man aus der Intensität der grünen Färbung auf dessen Menge in gewissen Grenzen schliessen (S. 258). Antimon und Zink bringen die Kapelle leicht zum Bersten. Die in der Hitze rothe, unter der Abkühlung gelbe Federglätte erscheint darin in dünnen, elastisch biegsamen, stark glänzenden halbdurchsichtigen Blättchen, welche in lockerer Zusammenhäufung zuweilen schöne Gruppirungen bilden. Risse in den Kapellen deuten auf unvollständige Trocknung oder mangelhaftes Kapellenmaterial (S. 103) oder einen grösseren Antimongehalt des Werkbleies. An ihrem tiefsten Punkte zeigen sie da, wo das Silberkorn gelegen hat, einen schwarzen Fleck, welcher vielleicht von Silberoxyd herrührt, da hier die Kapellenmasse am silberreichsten ist (S. 291).

Kapellen aus Knochenmehl (oder statt dessen aus Fischgräten) nehmen etwa ein gleiches Gewicht Blei, in Glätte verwandelt, auf, solche aus Knochenmehl und Aescher (S. 105) aber können das doppelte Blei anziehen. Letztere leiten auch die Wärme weniger, brauchen deshalb minder heiss gehalten zu werden und setzen leichter Federglätte an. Sättigt sich eine zu kleine Kapelle mit Bleioxyd, ohne dass schon alles Blei abgetrieben ist, so stellt man sie auf eine umgekehrte abgeäthmete leere Kapelle, welche dann das übrige Bleioxyd einsaugt.

Abtreiben mit Sauerstoff. Christomanos[1]) hat Werkblei auf der Kapelle vor einem Gebläse mit Leuchtgas allein und mit diesem und Sauerstoff abgetrieben und dabei im Vergleich zum gewöhnlichen Abtreiben im Muffelofen nachstehende Resultate erhalten:

1) B. u. h. Ztg. 1868, S. 351.

	Muffelofen.	Leuchtgas.	Leuchtgas u. Sauerstoff.
a.	0.150	0.125	0.150 Proc.
b.	0.372	0.302	0.369 „
c.	0.880	0.815	0.877 „
d.	0.500	0.481	0.500 „

B. Tiegelschmelzprobe mit Blei oder Bleiglätte.

Anwendbarkeit der Probe.

122. Tiegelprobe. Dieses Verfahren[1]), bei welchem eine geringere oder grössere Menge Probirgut mit Kornblei oder oxydischem Blei (Glätte, Mennige, Bleiweiss), Reductions- und Solvirungsmitteln auf Schlacke und Werkblei in glatten Thontiegeln, bei schwefelbleihaltigen Substanzen auch wohl in eisernen Tiegeln verschmolzen wird, eignet sich besonders für Substanzen, welche das Silber im metallischen (gediegen Silber, silber- und goldhaltige Krätzen) und oxydirten Zustande (Schlacken) oder als Kerat (Chlor-, Brom-, Jodsilber) enthalten. Weniger geeignet, obgleich auch dafür namentlich in Amerika angewandt (S. 295) und sonst empfohlen, z. B. von Malaguti und Durocher[2]), Pettenkofer[3]) u. A., ist das Verfahren für Erze und Producte, in welchen Silber an Schwefel, Antimon oder Arsen gebunden ist, namentlich bei einem Eisengehalte, weil sich in der Schlacke Oxysulfurete, Arsen- und Antimonverbindungen bilden, welche Silber zurückhalten. Auch ein grösserer Zinkgehalt ist schädlich, welcher Silber theils in die Schlacke führt, theils dessen Verflüchtigung begünstigt. Durch Rösten (namentlich bei Arsen- und Schwefelmetallen mit Kohle, bei Kupferkies mit kohlensaurem Ammoniak und bei leichtschmelzbaren Sulfiden, wie Antimon- und Bleiglanz mit etwas feinem Sande) oder einen Zusatz von Salpeter bei verringerter Menge von Glätte und Reductionsmittel sucht man letztere zwar zu zersetzen, namentlich aber einen Antimongehalt unschädlich zu machen, indem man die Menge des Salpeters so normirt, dass ein geschmeidiger Bleikönig erfolgt, aber sicherer findet aus solchen Verbindungen, wie auch die Versuche von Markus[4]) dargethan haben, die Ausscheidung des Silbers beim Ansieden statt, während dagegen bei erstgenannten Substanzen das Tiegelschmelzen, namentlich bei geringeren Silbergehalten, schneller ausführbar ist und auch genauer sein kann, weil sich grössere Mengen Probirgut (25—50 g und mehr) auf einmal in Arbeit nehmen lassen. Dies empfiehlt sich besonders bei einem Materiale, welches das Silber in ungleicher Vertheilung enthält (gold- und silberhaltige Krätzen mit weniger als $^1/_2$ Proc. Metall; reichere Krätzen geben nach der Ansiedeprobe genauere Resultate).

Reagentien.

Die als Ansammlungsmittel für das Silber dienenden bleihaltigen Substanzen (Kornblei S. 157, Bleiglätte S. 147, Mennige S. 154, Bleizucker S. 157, Bleiweiss S. 148) sind entweder silberfrei oder silberhaltig. In letzterem Falle wird eine gleiche Menge davon, wie zur Probe genommen, ebenso wie diese mit Reductions- und Flussmittel geschmolzen, das erfolgende Blei abgetrieben und das Silberkorn davon beim Verwägen der Probenkörner zu den Gewichten gelegt. Die

---

1) Mitchel, Manual of pract. Assaying 1868, p. 465. 2) Malaguti und Durocher, über das Vorkommen und die Gewinnung des Silbers. Deutsch von Hartmann. Quedlinburg 1851. 3) Bgwfd. 11, 49. 4) Oest. Ztschr. 1856, S. 105.

Menge des Reductionsmittels (Kohlenstaub, Mehl, Weinstein, schwarzer Fluss), welches Blei aus Bleioxyd reduciren und ersteres dann das Silber aufnehmen soll, richtet sich nach der auf Glätte reducirend wirkenden Kraft des Erzes (abhängig von dem Gehalte an Schwefel, Arsen, Antimon, Zink u. s. w., S. 147), damit kein zu grosser, mehr Silberverluste beim Abtreiben herbeiführender Bleikönig erfolgt (nicht über 15—25 g), welcher sonst auf einem Ansiedescherben durch Verschlacken verkleinert werden müsste.

Um die reducirende Kraft[1]) des Erzes durch eine vorläufige Probe zu erfahren, schmilzt man 2 g Erz, 25 g Glätte, 10 g Soda oder doppeltkohlensaures Natron bei Salzdecke in einem vorher angewärmten Tiegel rasch ein. Erhielte man dabei 1.5 g Blei, so würden, wenn man zur Hauptprobe 10 g Erz nähme, von diesem 7.5 g Blei reducirt werden. Soll nun ein König von 15 g Gewicht erfolgen, so müsste man noch so viel Weinstein oder Kohlenpulver zusetzen, dass 7.5 g Blei davon reducirt würden. Reducirt 1 Theil Weinstein z. B. 8.5 Theile Blei, so sind davon 0.882 Thle. zu nehmen, um 7.5 g Blei zu erhalten, von Kohlenpulver 0.268 g, wenn 1 Thl. 28 Thle. Blei reducirt. Erfolgt bei der vorläufigen Probe ein zu grosser Bleikönig, so fügt man, wie bemerkt, bei der Hauptprobe Salpeter unter Weglassung von Kohle zu. Von den Fluss- und Solvirungsmitteln sollen Potasche oder Soda Kieselsäure und Silicate, Borax Basen verschlacken. Bei Vorhandensein von Schwerspath oder Kalkphosphat giebt man vortheilhaft einen Zusatz von Flussspath, welcher mit diesen Substanzen leichtschmelzige Verbindungen eingeht.

Schmelzverfahren. Man mengt 5 g (1 Ctr.) fein geriebenes Erz u. s. w. (bei ärmeren Substanzen entsprechend mehr) in einem glattwandigen Thontiegel von etwa 45 mm oberem und 30 mm unterem Durchmesser bei 145 mm innerer und 165 mm äusserer Höhe mit 40 g eines Flusses aus 1.5 Thln. Glätte, 0.15 Thl. Potasche und 0.08 Thl. Mehl, schüttet 25 g Glätte, dann 4 g Borax darüber (andere Beschickung: 5 g Erz, 50 g Glätte, 2 g Weinstein und 12 g Soda bei Kochsalzdecke), setzt den Tiegel im Windofen auf eine Unterlage von den Rost etwa 100—150 mm hoch bedeckenden glühenden Cokes, umgiebt den Tiegel bis zur Höhe des Randes mit Holzkohlen, lässt den Windofen während der ersten Viertelstunde ohne Deckel, setzt den Deckel, nachdem Kohlen nachgegeben, auf und schmilzt noch $^1/_4$ St. bis zum Eintritte von ruhigem Flusse (Chili). Es ist ein Gaswindofen sehr geeignet, bei welchem man den Tiegelinhalt bequemer beobachten kann. Die herausgenommene Probe lässt man erkalten, zerschlägt den Tiegel und entschlackt das dann abzutreibende Blei (15—25 g), welches nicht spröde sein und nicht von einer Stein- oder Speiseschicht bedeckt sein darf, in welchem Falle man die Beschickung wie oben angegeben ändern (z. B. Salpeter zusetzen) oder vorher rösten muss. Man giesst auch wohl den Tiegelinhalt in einen Einguss und schmilzt bei reichem Probegute die Schlacke nochmals mit Glätte, Kohlenpulver und Soda um. Gleichzeitig mit der Hauptprobe schmilzt man dieselbe Menge Glätte, welche für dieselbe

---

1) Mitchell, l. c. p. 467.

angewandt worden, ohne Erz mit obigen Flussmitteln und treibt den erfolgenden Bleikönig ab, um den abzuziehenden Silbergehalt des Glättezusatzes zu erfahren.

Beispiele. Proben für Erze u. s. w.

1) Erze, Leche u. s. w. Mexico[1]): 20 g Erz werden mit 66 g Glätte, 66 g Soda und 3 g Kohlenstaub in einem Thontiegel von obigen Dimensionen gemengt, mit 20 g Kochsalz bedeckt, 40 Tiegel in einen Windofen gestellt und wie oben $^1/_4$ St. bei offenem, dann $^1/_4$ St. bei bedecktem Windofen geschmolzen; gleichzeitig beschickt man 66 g Glätte wie oben, aber ohne Erz, zur Ermittelung ihres Silbergehaltes. — Spanien[2]): Schmelzen von 1 Ctr. (5 g) Erz mit 4 Ctrn. (20 g) Glätte, Borax, schwarzem Flusse oder Potasche und Mehl in einer Tute. — Andere Beschickung: 16 g Erz, 48 g Glätte, 60 g Soda, 16 bis 20 g Kohlenpulver, welches bei viel Schwefelkies wegbleibt. — Londoner Bergschule[3]): 100—500 Grains (S. 130) Erz, 500 Gr. Mennige, 20—25 Gr. Holzkohlenpulver, zusammen 500 Gr. Soda und Borax, oder 10 g Erz, 10 g Soda, 50 g Glätte, 1—1.5 g Weinstein und Decke von 10 g Kochsalz und 10 g Borax. An Kupferkies reiche Erze geben leicht ein zu kupferreiches Bleikorn, welches nicht vollständig abtreibt, wenn nicht etwa 16 Thle. Blei auf 1 Thl. Kupfer vorhanden sind. Es bedarf deshalb eines grösseren Zusatzes von Bleioxyd. Für rohe Erze dieser Art empfiehlt sich dann folgende Beschickung: 100 bis 500 Grains Erz, 2000—3000 Gr. Mennige, 15—35 Gr. Holzkohle und 100—250 Gr. kieseliger Sand. Man lässt die Kohle ganz weg, wenn viel Schwefel vorhanden ist, welcher hinreichend Bleioxyd reducirt und kann dann ein wenig Salpeter zusetzen. Der Sand soll die Einwirkung von Blei- und Kupferoxyd auf den Thontiegel vermindern und ist bei Anwendung eines eisernen Tiegels nicht nöthig. Man schmilzt bei niedriger Temperatur auf einen nicht weniger als 450 Grains wiegenden Bleikönig. Für gerösteten Kupferkies wählt man folgende Beschickung: 100—500 Grains Erz, 1000 Gr. Mennige, 35 Gr. Kohlenpulver, 200 bis 300 Gr. Soda und 150—300 Gr. Borax. Man kann auch den Silbergehalt zuvor anreichern durch Erhitzen von 100 Grains Erz mit Salpetersäure mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Zusatz von etwas Salzsäure oder Kochsalz, Abfiltriren des Chlorsilbers, Trocknen, Verbrennen des Filters und Schmelzen des Rückstandes mit 300 Grains Mennige, 15 g Kohlenpulver, zusammen 300 Gr. Soda und Borax. Von Fahlerzen beschickt man 100 Grains mit 500 Gr. Mennige, 400 Gr. Soda und 60 Gr. Salpeter; von silberhaltigen Bleierzen 300—500 Grains Erz mit 300 Gr. Mennige und 15 g Kohlenpulver, im Eisentiegel zu schmelzen oder im Thontiegel bei Zusatz von Eisendraht. — Nordwaleser Bleihütten[4]): Die Einheit des Probirgewichtes ist die Silberprobirunze = $408^1/_8$ Grains, eingetheilt in $^1/_4$ und $^1/_8$ Probirunzen, von denen man zu einer Silberprobe gewöhnlich erstere nimmt, das Erz mit $1^1/_2$—2 Unzen Glätte, etwas schwarzem Flusse, Soda und rohem Weinstein mischt, in einen eisernen vorher erhitzten Tiegel thut und eine Soda- und Flussspathdecke giebt. Der mit einem eisernen Deckel versehene Tiegel wird im Windofen bis zur Rothgluth erhitzt,

1) B. u. h. Ztg. 1874, S. 68. 2) Ebend. 1868, S. 26. 3) Percy, Metallurgy, Gold and Silver. I. Part. London 1880, p. 244. 4) Ebend. S. 249. Ueber Angabe des Silbergehaltes in England siehe Anhang.

dann in einen Ausguss entleert. Nach dem Entschlacken werden die Könige durch nasses Behämmern gereinigt, auf einer Eisenplatte getrocknet und gewogen. Bei zu geringem Gewichte wird die Probe wiederholt, bei zu hohem, durch Verunreinigungen herbeigeführten Gewichte probirt man auf den Bleigehalt. Dann treibt man die Könige (leads) ab, wägt das Silberkorn (prill) auf $^1/_{10}$ Grain aus und berechnet den Gehalt auf Unzen u. s. w. in der Tonne. Bei unreinen und reichen Bleikönigen schmilzt man die gebrauchten Kapellen mit Flussspath und Schlacke im eisernen Tiegel, treibt den Bleikönig ab und erfährt so den Kapellenzug.

Probe für Krätzen.

2) Silber und Gold enthaltende Krätzen mit einem Metallgehalte unter $^1/_2$ Proc. Man thut nach Salomon 10 g Borax und 10 g Weinstein in einen hessischen Tiegel (Viertelschoppentiegel, S. 98) und darauf 20 g Glätte, befeuchtet dann die Tiegelwände durch sanftes Anhauchen und dreht den Tiegel so lange, bis derselbe auf $^2/_3$ Höhe einen Ueberzug von Glätte erhalten hat, um demnächst ein Hängenbleiben von Gold- und Silbertheilchen an den Wänden zu vermeiden. Sodann fügt man 15 g Potasche und 25 g der gehörig vorbereiteten Krätze (aus welcher das besonders zu probirende Siebgrobe mittelst eines sehr feinen Siebes ausgeschieden, S. 18) hinzu, mengt das Ganze gehörig mit einem breiten Spatel und giebt eine Decke von 10 g Soda und darauf eine etwa 12 mm starke Lage Kochsalz. Zuletzt streut man noch ringsum an die Tiegelwände 5 g Glätte. Man wägt nur Krätze und Glätte ab und giebt die anderen Ingredienzien dem Volum nach zu, nachdem man dessen Grösse nach vorangegangener einmaliger Abwage ungefähr bestimmt hat. Wägt man nur 20 g Krätze ab, so nimmt man kleinere Tiegel (kleine Fünfter, S. 98). Der Windofen (S. 64) wird mit wallnussgrossen, am besten leichten Gascokes gefüllt, diese, wenn sie durchgeglüht sind, werden festgestampft und 6—8 Tiegel — mittelst einer Tiegelzange (Taf. VII, Fig. 130 d) zwischen deren gekrümmten Backen gefasst — so in die glühenden Cokes eingesetzt, dass der Tiegelrand nur wenig aus denselben hervorragt. Die gekrümmten Backen der Zange müssen so lang sein, dass beim Aufdrücken der Rundung auf die Tiegelränder erstere nicht in die Schmelzmasse hineinragt. Nachdem der Ofen bedeckt, erhöht man die Temperatur allmählich, bis das Aufblähen der Masse vorüber ist, dann steigert man die Hitze 15—20 Min. möglichst rasch und hoch, damit die Proben dünn, blank und gleichmässig fliessen und im Ganzen etwa nach $^1/_2$ Stunde fertig sind. Nach dem Erkalten des herausgenommenen Tiegels wird der Bleikönig entschlackt und abgetrieben, nöthigenfalls zuvor noch bei einem Antimon- oder Arsengehalte verschlackt. Kommt es auf sehr grosse Genauigkeit an oder liegen grosse Krätzposten vor, so stellt man eine Probe fünffach an, treibt die erhaltenen Könige (gewöhnlich gegen 22 g schwer) ab, wägt die Metallkörner und untersucht am besten im Gewichte stimmende 4 Körner mittelst Salpetersäure auf Gold, dessen Menge demnach in 100 g Probirgut bestimmt wird. Man findet auf diese Weise in Krätzen das Gold genauer, als durch jede andere Probe.

Als sonstige sehr zweckmässige Krätzebeschickungen empfehlen sich noch:

25 g Krätze, 25 g Mennige, 35 g Fluss (bestehend aus 600 g Pot-

asche, 200 g Borax, 100 g Glasgalle, 100 g Soda, 30 g Salpeter und 30 g Kohlenpulver), ohne Kochsalzdecke. — Pariser Fluss, bestehend aus 25 g Krätze, 20 g Kochsalz, 20 g Soda, 20 g Potasche, 25 g Glätte, 10 g Weinstein, 10 g Glaspulver. — 10 g Krätzen mit Bleiweiss, Potasche und etwas Kohlenstaub, wenn nicht schon Kohle in der Krätze vorhanden. — Braubacher Beschickung: 25 g Krätze, 20 g Glätte, 25 g Fluss (1 Potasche und 1 Soda), Kochsalzdecke, Schmelzen im Windofen zwischen Cokes bis zum ruhigen Flusse etwa $^3/_4$ St.

In ähnlicher Weise wie Krätzen kann man Abfälle von ächten Goldleisten, mit Gold (auch Silber) überzogenem Gyps, probiren. Man thut in einen 157—210 mm hohen hessischen Tiegel 30 g Boraxglas, 10 g Weinstein und 20 g Bleiglätte, bedeckt durch Anhauchen und Drehen des Tiegels dessen Wände möglichst hoch mit einem Ueberzuge von Bleiglätte, thut 15 g Potasche und 25 g gesiebte Leistenabfälle (von Holzsplitterchen befreit) hinzu, mengt Alles mit einem Hornspatel gut durch, thut 10 g Soda darauf, darüber 12 mm hoch Kochsalz, darauf 12 mm hoch Glaspulver oder Sand und an den Rand 5 g Glätte. Bei allmählich in Gluth versetztem Windofen kommt die Masse nach 1 bis $1^1/_4$ St. in ruhigen Fluss, worauf man den Tiegel herausnimmt. Der wegen eines Schwefelbleigehaltes etwas spröde Bleikönig wird mit dem vierfachen Blei auf dem Ansiedescherben verschlackt, der Bleikönig auf Silber abgetrieben, oder ein goldreiches Korn mit dem $2^1/_2$ fachen Silber und etwas Blei abgetrieben, das ausgeplättete Korn mit Salpetersäure behandelt, das erfolgende Gold ausgewaschen, getrocknet und geglüht (100 g Probematerial gaben z. B. 0.374 g Gold).

Probe für arme erdige Substanzen.

3) Erdige Substanzen (Fluthafter, Schlacken u. s. w.) können ähnlich behandelt werden, wie die Krätzen, und zwar in grösseren Mengen. Sollten die Bleikönige Antimon oder Arsen enthalten, so werden sie vor dem Abtreiben nochmals verschlackt. Bei einem Schwefelgehalte des Probirgutes giebt man zur Beschickung ein Stückchen Eisendraht. — Zu Přibram wiegt man von Schlacken zweimal 10 g ab, beschickt dieselben mit 150—160 g Glätte, 2.5 g Quarz und 0.25 g Kohlenstaub, schmilzt in einer Bleitute und treibt das erfolgende Blei (9—10 g) ab. Man giebt beim Schmelzen erst stärkere Hitze, wenn die Tuten rothglühend geworden sind, und nimmt sie heraus, wenn die Gasentwickelung völlig aufgehört hat (nach etwa 20 Min.). — In Freiberg mengt man 2 Ctr. (7.5 g) Schlacken in einer Bleitute mit 3—4 Ctrn. (11—15 g) Potasche und Mehl, streut 5—8 Ctr. (19—30 g) Kornblei darüber und giebt ein dreistündiges Windofenfeuer. — In ähnlicher Weise behandelt man auf den Oberharzer Hütten Fluthabgänge, indem man 2 Ctr. (10 g) mit dem 3—4fachen Potasche und Mehl und je nach der Strengflüssigkeit mit 50—100 Proc. Borax mengt, 2—3 Ctr. (60—120 g) Kornblei darüber breitet, eine Kochsalzdecke giebt und bei allmählich gesteigerter Hitze $1^1/_2$—2 St. im Muffelofen in einem hohen Bleischerben (S. 98) schmilzt, bis vollständig dünner Fluss eingetreten. Die von den mehrfach angestellten Proben erhaltenen Bleikönige können durch Verschlacken zu einem König concentrirt werden.

C. Combinirte Blei- und Silberprobe.

Anwendbarkeit der Probe.

123. Allgemeines. Man untersucht das Probirgut nach einer der früher angegebenen Bleiproben auf Blei und treibt dieses ab. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung des Silbergehaltes in Bleiglätte, Mennige und reinerem Abstrich, giebt dagegen ungenauere Resultate bei geschwefelten Verbindungen, indem beim Verschmelzen derselben auf Blei Schwefelungen in der Schlacke bleiben, welche Silber zurückhalten. Aus diesem Grunde ist die Probe mit schwarzem Flusse und Eisen (S. 180) am ungünstigsten, weil das in der Schlacke sich ansammelnde Schwefeleisen grosse Verwandtschaft zum Silber hat und nur bei silberarmen Erzen erhält man brauchbare Resultate (Tarnowitz, Nordwales, S. 177). Zuweilen braucht man nur einen Windofen, in welchem man auf Blei schmilzt und dann in dessen Fuchs das Blei abtreibt (Birkengang, S. 67). Bessere Resultate giebt die Oberharzer Potaschenprobe (S. 185) bei bleireichen und nicht zu silberreichen erdenhaltigen Bleiglanzen (mit wenigstens 30 bis 40 Proc. Blei und nicht über 12 Pfdthln. Silber im Ctr.), welche von denen der Ansiedeprobe nur unmerklich abweichen. Dieselben werden jedoch um so ungenauer, je mehr der Gehalt des Erzes an Blende, Schwefelkies, Kupferkies, Arsen-, Antimon-, Nickel- und Kobaltverbindungen zunimmt, wo dann aber auch die Potaschenprobe für die Bleibestimmung an Werth verliert.

Verfahren f. oxydische Producte.

124. Verfahren zur Untersuchung von Glätte, Mennige, Abstrich u. s. w. Zu Přibram beschickt man 8 Ctr. (à 10 g) Glätte mit 130—140 Pfd. (13—14 g) Quarz und 10 Pfd. (1 g) Kohlenstaub, bedeckt mit Kochsalz, schmilzt ein, treibt die Körner von 2 Proben, jedes etwa 100—110 Pfd. (10—11 g) schwer, auf einer Kapelle ab und erhält so das Silber aus 16 Ctrn. (160 g) Glätte. Die Proben werden in den mässig rothglühenden Steinkohlenmuffelofen eingesetzt und die Hitze erst allmählich gesteigert, wenn die Tuten rothglühend geworden. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung, wovon man sich durch Herausnehmen einer Tute überzeugen kann, nimmt man die Proben (etwa nach 20 Min.) aus dem Ofen, weil sich sonst die Glätte leicht durchfrisst. —

In Freiberg schmilzt man 4 Ctr. (15 g) Glätte mit 3 Ctrn. (11.25 g) Potasche und Mehl und 5—6 Proc. Kohlenstaub unter einer Kochsalzdecke und treibt den König ab, verschlackt auch wohl zuvor mehrere Könige.

Mitchel[1]) schmolz 100 Grains Handelsglätte mit 10 Grains schwarzem Flusse und erhielt 27 Grains Blei und Schlacke, welche nochmals mit 15 Grains schwarzem Flusse geschmolzen einen König von 45 Grains Gewicht gab. Beide Könige für sich abgetrieben ergaben einen Silbergehalt von 0.0035 und 0.001 Silber. Als drei neue Proben mit 100 Grains Glätte mit resp. $^1/_2$, $2^1/_2$ und 10 Thln. Stärke geschmolzen wurden, erfolgten Bleikönige von 5, 28 und 79 Grains Gewicht, die an

1) Mitchell, l. c. p. 485.

Silber 0.0035, 0.0035 und 0.003 gaben, woraus hervorgeht, dass wenn die Glätte nicht vollständig reducirt wird, eine merkliche Menge Silber in der Schlacke bleibt; umgekehrt, um die grösste Menge Silber auszuziehen, darf das Ganze nicht reducirt werden.

Die von Abstrich oder Abzug auf diese Weise erhaltenen Bleikönige können so unrein sein, dass sie sich nicht direct abtreiben lassen, in welchem Falle man sie zuvor mit dem 4—8fachen Kornblei verschlackt.

Verfahren f. Bleiglanz.

Von Bleiglanz mit Spuren von Silber und Gold empfehlen Berthier und Percy[1]), 20 g mit 60 g Soda und 6 g Salpeter (S. 315) bei einer Kochsalzdecke zu schmelzen, wo dann bei reinem Bleiglanz statt 86.6 nur 75—78 Proc. Blei ausgebracht werden, in dem Könige sich aber alles Gold und Silber findet.

Radisson's Verfahren.

Zur Bestimmung des Blei- und Silbergehaltes in Algier'schen oxydirten und geschwefelten Bleierzen hat Radisson[2]) nachstehende Methoden als die besten Resultate gebend gefunden:

Von erdigen Erzen (kohlensaures und schwefelsaures Bleioxyd mit eisenschüssigem Thone) werden 20 g mit 40 g schwarzem Flusse (auch wohl mit 15 g schwarzem Flusse und 15 g Soda oder 40 g Soda allein), 2—3 g Kohlenstaub und einem Nagel oder etwas Eisenfeile beschickt und etwa $^1/_2$ St. in einem gut ziehenden Ofen geschmolzen. Bei fest geschlossenem Register setzt man den bedeckten Tiegel mitten in die glühenden Kohlen, öffnet, wenn das Aufblähen nachgelassen hat, das Register ganz, bedeckt den Tiegel mit Kohlen und giebt 5—10 Min. eine starke Hitze, worauf man den Tiegel herausnimmt, einige Male aufstösst und erkalten lässt. Zur Bestimmung des Silbergehaltes wird der erhaltene Bleikönig abgetrieben. Man controlirt das Silberausbringen zuweilen dadurch, dass man 100 g Erz mit 40 g schwarzem Flusse, 40 g Soda, 6 g Kohlenstaub und einem Nagel beschickt, wobei zum Abtreiben ein grösserer Bleikönig erfolgt. Zur weiteren Controle für den richtigen Silbergehalt schmilzt man 10 g Erz mit 70—80 g Glätte und 1—2 dg Kohlenstaub auf einen Bleikönig, den man abtreibt. In einer grösseren Menge der Silberkörner lässt sich ein Goldgehalt nachweisen.

Die obige Bleierzbeschickung ist für Erze mit 12—20 Proc. Blei geeignet. Der Zusatz von Kohlenstaub muss genau geregelt werden, weil derselbe Einfluss auf das Blei- und infolge dessen auf das Silberausbringen hat. Bei eisenoxydreichem Erze vermindert man seine Menge, sowie auch die des Eisens, um nicht zu viel Roheisen zu erhalten, welches Strengflüssigkeit herbeiführt. Ein grosser Ueberschuss an Kohle vermindert das Ausbringen durch Vergrösserung der Bleiverflüchtigung und nicht, wie man glauben könnte, durch die Bildung einer grösseren Menge von bleihaltigem Schwefelsalze in der Schlacke. Ein Nagel ist der Eisenfeile vorzuziehen, weil sie leicht am Bleikönig haften bleibt.

Die Zuschläge müssen so rein als möglich sein; weisser Weinstein ist dem rothen zur Darstellung des schwarzen Flusses vorzuziehen.

1) Erdm. J. f. pr. Chem. Bd. 61, S. 435. 2) Bulletin de la soc. de l'industr. minér. Tom. X, livr. 4, p. 506.

Raffinirter Salpeter ist frei von Chlorverbindungen, welche letztere das Proberesultat sehr alteriren können.

Von armen geschwefelten Erzen beschickt man 20 g mit 40 g schwarzem Flusse, 4 g Eisenfeile und etwa 1 g Kohlenstaub. Die mit dem Erzpulver wohlvermengte Eisenfeile ist einem Nagel vorzuziehen, weil sie vollständig in Schwefeleisen übergeht. Man braucht weniger Kohlenstaub und ist dessen Menge weniger von Einfluss. Eine Einwage von 100 g Erz giebt weniger gute Resultate, als bei den oxydirten Erzen.

Für reiche geschwefelte Erze mit bis 70 Proc. Blei wendet man Levol's Verfahren an, indem man 10 g davon mit 15 g eines Gemenges von 100 Thln. Blutlaugensalz und 50 Thln. Cyankalium schmilzt. Fügt man zu dem Gemenge noch ein wenig Soda, so erhält man ein gutes Ausbringen, aber die Masse geht im Tiegel leicht über, wenn man die Hitze nicht gehörig überwacht.

Zur Ermittelung des Silbergehaltes schmilzt man von reichen Erzen 10 g mit 100 g Glätte, von armen 10 g mit 120—150 g Glätte. Der Tiegel darf nicht länger als nöthig im Ofen bleiben, weil er stark angegriffen wird.

---

2. Capitel.

Nasse Proben.

Werth der Proben.

125. Maassanalytische Proben. Erst neuerdings sind derartige Proben in Vorschlag gebracht, welche aber nur eine beschränkte Anwendung zulassen oder umständlicher als die trockenen Proben sind.

Verfahren.

1) Balling's Rhodanammoniumprobe.[1]) Man schmilzt 2 bis 5 g möglichst reinen, eisenarmen Bleiglanz mit dem 3—4fachen Gewichte eines Gemenges aus gleichen Theilen Salpeter und Soda im Porzellantiegel, weicht die erkaltete Schmelze mit Wasser auf, erwärmt in einer Porzellanschale, filtrirt, erhitzt den Rückstand in einer Porzellanschale mit Salpetersäure, dampft zur Trockne, nimmt die Masse mit mit Salpetersäure angesäuertem Wasser auf, erwärmt, filtrirt und fügt etwas Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenalaun zum abgekühlten Filtrate, welches mit Zehntel-Rhodanammoniumlösung (s. später) titrirt wird. Zur Herstellung der letzteren Lösung löst man 0.7—0.75 g Salz in 1 l Wasser und stellt den Titer auf eine Silberlösung von bekanntem Gehalte derart, dass 1 ccm der Rhodansalzlösung genau 1 ccm Silberlösung entspricht, welche letztere man durch Auflösen von 1 g chemisch reinem Silber in Salpetersäure und Verdünnen auf 1 l erhalten hat. Ein Kupfergehalt ist in geringer Menge unschädlich; die Anwesenheit des Bleies wirkt günstig, indem der nach Zusatz von Eisensulfat entstandene weisse Bleisulfatniederschlag durch die lichtbräunliche Färbung das Reactionsende schärfer macht. Ein grösserer Eisengehalt lässt wegen Erzeugung einer bräunlich gefärbten Lösung eine

1) Oest. Ztschr. 1879, Nr. 27. Fresen. Ztschr. 18, 171.

scharfe Erkennung des Reactionsendes nicht zu. Grössere Mengen Kupfer müssen vorher beseitigt werden und Kobalt und Nickel lassen bei einiger Uebung die Endreaction leicht an der gelbbräunlichen Färbung erkennen. Eine Probe erfordert 3 Stunden Zeit, giebt etwas genauere Resultate, als die trockene Probe, und gleich gute Resultate bei armen und reichen Bleierzen, wenn sie nur rein und wenig eisenhaltig sind.

Verfahren.

2) Mareck's Chlornatriumprobe.[1] Zur Bestimmung des Silbergehaltes galvanischer Silberbäder fällt man 100 ccm der Lösung mit Schwefelammonium, filtrirt rasch, wäscht mit heissem Wasser und etwas Schwefelwasserstoffwasser aus, stösst das Filter durch oder behandelt den Niederschlag mit demselben in einer Porzellanschale unter Erwärmen mit Salpetersäure bis zum völligen Verschwinden der dunklen Farbe, filtrirt und titrirt das Filtrat mit Zehntel-Kochsalzlösung oder mit entsprechender Salzsäure unter starkem Schütteln in einem enghalsigen Kolben, wobei sich das Silber ohne Indicator bestimmen lässt.

II. Abschnitt.

Proben für silberhaltige Legirungen.

Probirverfahren.

126. Allgemeines. Silberhaltige Legirungen werden gewöhnlich nur bei kupferhaltigem Silber oder Brandsilber auf nassem Wege, sonst immer auf trockenem Wege probirt, indem man die Legirungen entweder direct abtreibt (silberhaltiges Blei und Wismuth) oder Blei dabei zusetzt (Amalgam, silberreiches Kupfer u. s. w.). Zuweilen bedarf es eines vorherigen Ansiedens mit Blei, um schwer oxydirbare Metalle vor dem Abtreiben zu verschlacken (Schwarz- und Gaarkupfer, Darrlinge, Kienstöcke, Bronce, Messing, Argentan u. s. w.). Es ist um so mehr Blei zu nehmen, je schwerer oxydirbar die Metalle sind und giebt dafür die S. 301 befindliche Tabelle ein Anhalten. So benöthigt, wie bereits bemerkt, silberhaltiges Kupfer der wenigstens 16fachen Menge Blei, um abtreibbar zu sein. Das Blei spielt hierbei dieselbe oxydirende Rolle, wie bei den vorhergehenden Proben, oxydirt die fremden Metalle und zieht sich mit den gebildeten Oxyden in die Kapelle. Je nach der Strengflüssigkeit der beim Verschlacken (Ansieden) erzeugten Oxyde bedarf es auch eines grösseren oder geringeren Zuschlages von Borax und der Anwendung verschieden hoher Temperaturen. Manche Legirungen lassen sich nicht direct ansieden, sondern sie müssen zuvor erst oxydirt werden (silberhaltiges Zinn, Eisen u. s. w.).

---

1) Dingl. 239, 240.

1. Capitel.

Trockene Proben.

Modificationen.

127. Silberhaltiges Blei. [1]) Das auszuwählende Verfahren richtet sich nach dem Silbergehalte: Werkblei, wenn hinreichend rein, treibt man je nach dem Gehalte in Mengen von 2—4 Ctrn. (10—20 g) direct ab, und zwar in grösseren, sog. Werkbleikapellen von 49 mm oberem und 39 mm unterem äusserem Durchmesser, 37 mm lichter Weite, 23 mm ganzer Höhe und 17 mm Vertiefung. Unreine Werke (Krätzwerke, zinkisches Reichblei) müssen vorher auf dem Ansiedescherben verschlackt werden. — Silberarmes Blei (Frischblei, Pattinsonblei u. s. w.) wird in Mengen von 8—20 Ctrn. (40—100 g) verschlackt, und wenn dasselbe sehr arm (Pattinson'sches Probirblei mit höchstens 0.5 Pfdthln. Silber in 100 Ctrn. Blei), so muss eine grössere Anzahl Verschlackungsproben, z. B. 10 Proben jede mit 10 Ctrn. (50 g) Blei ausgeführt werden, deren Könige man durch weiteres Verschlacken schliesslich zu einem König concentrirt, welcher dann abgetrieben wird (Concentrationsprobe). — Ganz ähnlich wie silberhaltiges Blei wird silberhaltiges Wismuth behandelt.

Verfahren.

128. Silberhaltiges Quecksilber (Silberamalgam). Man wägt $\frac{1}{2}$—1 Ctr. (2.5—5 g) auf einem Uhrglase ab, thut dasselbe auf eine Kapelle und erhitzt dieselbe in der schwach geheizten Muffel etwa $1\frac{1}{2}$ St. ganz allmählich, bis das Quecksilber weggeraucht ist; dann fügt man Blei hinzu und treibt mit der 6—8 fachen Menge Blei ab (S. 301).

Verfahren.

129. Silberhaltiges Kupfer. Von Gaar- und Schwarzkupfer siedet man $\frac{1}{2}$ Ctr. (2.5 g) mit der 18—20 fachen Menge Kornblei an und treibt den König ab; reine oder bleiische Kupfer können auch ein directes Abtreiben mit der hinreichenden Menge Blei zulassen. — Legirungen des Kupfers, welche einen zufälligen geringen Silbergehalt haben (Messing, Tombak, Bronce, Argentan, Kanonenmetall u. s. w.), sowie Eisen- und Zinnlegirungen werden so behandelt, wie in der Tabelle S. 301 angegeben.

Allgemeines.

130. Kupferhaltiges und mehr oder weniger feines Silber (Münz-, Fein-, Barren-, Bullion-, Billonprobe). [2]) Die hierher gehörigen Substanzen (Brand-, Blick-, Amalgamir-, Extractionssilber, Münzen mit über 500 fein und darunter, welche letzteren ärmeren aus Scheidemünzsilber oder Billon hergestellt werden u. s. w.) werden direct mit Blei auf der Kapelle abgetrieben.

Hauptmomente.

Zur möglichst genauen Ermittelung des Silbergehaltes kommen folgende Punkte in Rücksicht:

Regelung der Temperatur.

1) Die Temperatur (S. 308). Um diese hinreichend in der Ge-

---

1) Donath hat folgendes Verfahren zur Abscheidung des Silbers auf nassem Wege aus Blei und Wismuth angegeben: Man löst 1—5 g Legirung in Salpetersäure, fügt 4—5 ccm Glycerin, dann einen Ueberschuss von Ammoniak und 10—15 ccm concentrirte Kali- oder Natronlauge hinzu und kocht nach erfolgter klarer Lösung unter häufigem Umrühren 4—5 Min., wobei sich das Silber als feines graues Pulver abscheidet, während Blei und Wismuth in Lösung bleiben. Man wäscht das Silber mit heissem Wasser und verdünnter heisser Essigsäure aus, trocknet und wägt und fällt das Blei aus der angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff (Monatshefte f. Chem. 1880, S. 789).

2) Tookey, on the Manipulation of assays of gold and silver bullion in Journ. Chem. Soc. 1870, 23, p. 367.

walt zu haben, wendet man einen kleineren Probirofen (**Feinproben-** oder **Münzofen**, Taf. I, Fig. 1 u. 3, 8—9) an und besetzt denselben jedesmal nur mit 2, höchstens 4 Kapellen. Es empfehlen sich besonders Gasöfen (S. 60).

Bleimenge.

2) Die **Bleimenge**. Da bei zu wenig Blei nicht alles Kupfer beseitigt wird und bei zu viel der Silberverlust (S. 291) steigt, so muss durch eine **Vorprobe** (Abtreibe-, Strich-, spec. Gewichts- oder Glüheprobe) der Silbergehalt ungefähr ermittelt und dann aus durch die Erfahrung sanctionirten Tabellen ersehen werden, wieviel Blei bei dem gefundenen Silbergehalte anzuwenden ist.

Bleimengen-Tabelle.

Nachstehende **Tabelle** von **d'Arcet** wird hierbei meist zum Anhalten genommen [1]):

Gehalt an Silber in 1.000 Thln.	Gehalt an Kupfer in 1.000 Thln.	Gehalt an Silber in der Mark (S. 131) Loth	Silber Grän	Kupfer Loth	Kupfer Grän	Erforderliche Bleimengen. fach.	Verhältniss des Bleies zum Kupfer in der Probe.
1.000	0.000	16	—	—	—	0.3	—
0.950	0.050	15	3.6	—	14.4	3	60 : 1
0.900	0.100	14	7.2	1	10.8	7	70 : 1
0.800	0.200	12	14.4	3	3.6	10	50 : 1
0.700	0.300	11	3.6	4	14.4	12	40 : 1
0.600	0.400	9	10.8	6	7.2	14	35 : 1
0.500	0.500	8	—	8	—		32 : 1
0.400	0.600	6	7.2	9	10.8	16—17	26.66 : 1
0.300	0.700	4	14.4	11	3.6		22.85 : 1
0.200	0.800	3	3.6	12	14.4		20.00 : 1
0.100	0.900	1	10.8	14	7.2		17.77 : 1
0.010	0.990	—	2.88	15	15.12		16.02 : 1
0.000	1.000	—	—	16	—		16.00 : 1

Auf einzelne Lothe berechnet, sind folgende Bleimengen zu nehmen:

16	$15^3/_4$	$15^1/_2$	15	14	13	12	11	10	9	8 löthig.
0.3	1	2	4.41	7.76	9.64	11.00	12.26	13.50	14.95	16.50 Blei.

Varrentrapp bedient sich folgender Bleimengen:

Gehalt der Legirung in Tausendth.	in Loth u.	Grän.	Vielf. Blei.
1000—950	15	9	4
950—900	14	9	6
900—850	13	9	8
800—750	12		12
750—650	11		14
600—0	10—0		16—17.

Nach **Makins** erhält man bei nahezu feinem Silber unsichere Resultate, wenn man weniger als die 3fache Menge Blei nimmt. Derselbe verwendet, und so geschieht es auch in der Londoner Münze, bei Untersuchung der englischen Standardlegirung ($^{925}/_{1000}$) 6 Theile Blei und steigert die Menge bei geringeren Gehalten.

1) Früher wurde der Silbergehalt der Legirungen in Mark, Loth und Grän (S. 131) angegeben, jetzt in **Tausendtheilen**.

Aus vorstehenden Tabellen geht hervor, dass man zur Abscheidung des Kupfers um so mehr Blei anwenden muss, je grösser der Silbergehalt der Legirung. Je niedriger man die Temperatur beim Treiben hält, um so mehr Blei ist zu nehmen. Um ein reines Silberkorn zu erhalten, empfiehlt es sich des geringeren Silberverlustes wegen, lieber etwas mehr Blei zu verwenden und namentlich zu Anfang kühl zu treiben, als mit weniger Blei bei höherer Temperatur.

Form des Bleies.

Das Blei wird nicht als Kornblei, sondern für jede Probe in einem Stücke angewandt, indem man entweder von einer Stange möglichst silberfreien Bleies ein Stück von der erforderlichen Schwere abwägt und die übrigen Stücke dann von gleicher Länge von der Bleistange abschneidet oder in kugel- oder halbkugelförmigen Formen mit Nummern im Innern Bleistücke von verschiedenem Gewichte presst oder giesst, z. B. bei Anwendung von $^1/_2$ g Legirung von 1—16fach. Die zu nehmenden Multiplen vom Erz nennt man Bleischweren.

Gehalt der Münzen.

Da Münzen[1]) einen gesetzlich bestimmten Gehalt besitzen, so bedarf es zur Ermittelung der erforderlichen Bleimenge keiner besonderen Vorprobe. Man nennt bei Münzen den Feingehalt das Korn, das Gewicht Schrot, die Abweichungen, welche Münzen in Schrot und Korn zeigen dürfen, ohne unrichtig zu sein, Remedium (Toleranz) und endlich Münzfuss das beim Ausmünzen beobachtete Schrot und Korn der Geldstücke, insbesondere das Verhältniss des Gold- und Silbergehaltes im einzelnen Stücke zu der Einheit des Münzgewichtes, oder die Anzahl Münzstücke, welche 1 Münzpfund (500 g) Feinsilber enthalten (30-Thalerfuss, 45-Guldenfuss in Oesterreich und $52^1/_2$-Guldenfuss in Süddeutschland). Es gehen 27 Thlr. auf das beschickte und 30 Thlr. auf das feine Pfund; 1 Thlr. wiegt 18.518 g und enthält 16.666 g Feinsilber. Bei Scheidemünzen sind 1 Pfd. Feinsilber enthalten in $34^1/_2$ Thlr., $51^3/_4$ österr. und $60^3/_8$ süddeutschen Gulden. Bei Kupfermünzen darf aus 1 Ctr. Kupfer ein Nennwerth von 112 Thlrn. oder 168 österr. oder 196 süddeutschen Gulden geschlagen werden. Courant (Gold- und Silbermünzen) unterscheidet sich von Scheidemünze dadurch, dass ersteres den wirklichen Gehalt an Feinmetall, der angegeben ist, enthält, während Divisions- oder Scheidemünzen (Legirungen unter 0.500 fein) nicht den wirklich angegebenen, sondern wegen grösserer Münzkosten einen geringeren Gehalt besitzen, als angegeben ist, somit mehr Nennwerth als Realwerth besitzen. Dieser in den einzelnen Ländern verschiedene Gehalt variirt. Während Courant in allen den Ländern gilt, welche dafür gleichen Münzfuss besitzen, so gilt Scheidemünze nur in dem Lande, wo sie ausgeprägt ist.

Bullion nennt man die edlen Metalle in Form von Blöcken, Barren, Münzen, zerbrochenen Waaren, die nach ihrem inneren Werthe verkauft werden. Billon oder Scheidemünzsilber sind Legirungen, welche mehr Kupfer, als Silber enthalten. Unter Währung versteht man die bis zu jedem Betrage als gesetzliche Zahlungsmittel eines Landes dienenden Geldzeichen (Gold-, Silber-, Papierwährung); unter Doppelwährung (Bimetall-, Parallelwährung) die Währung, bei welcher Gold- und Silbermünzen neben einander als gesetzliche Zahlungsmittel bis zu jedem Betrage gelten, und zwar auf Grundlage eines festen, bei Ausprägung der einzelnen Stücke innegehaltenen Werthverhältnisses des einen Metalles zu dem anderen. Schlagschatz ist die Differenz zwischen dem Ankaufspreise der Münzmetalle und dem Nennwerthe

---

1) Karmarsch, mech. Technologie, Bd. 1. Graham-Otto's Chem., 2. Bd., 3. Abth., S. 859 (1863). Karmarsch, Geschichte d. Technologie, München 1872, S. 181, 442. Muspratt's Chem. 3, 511; 4, 139. Baudry, Alliages d'argent. Besançon 1875. Millauer, Gold und Silber und das kg als Gewichtseinheit. München 1870. Danert über Münzwesen in B. u. h. Ztg. 1880, S. 44 u. f. v. Studnitz, Die gesetzliche Regelung des Feingehaltes von Gold- und Silberwaaren. Pforzheim 1878. Gottschalk, Reduct. der engl. Coursnotiz f. Barrensilber auf das Pfund Feinsilber, in Freiberger Jahrb. 1877, S. 72.

der daraus geprägten Münzen. — Nach dem deutschen Münzgesetze[1] vom 9. Juli 1873 werden aus 1 Pfd. ($^1/_2$ kg) Feinsilber geprägt: 20 Fünfmark-, 50 Zweimark-, 100 Einmark-, 200 Fünfzigpfennig- und 500 Zwanzigpfennig-Stücke als Courant; 90 ℳ in Silbermünzen wiegen 1 Pfd. Die Zehn- und Fünfpfennigstücke bestehen aus Nickellegirung (75 Cu, 25 Ni), die Zwei- und Einpfennigstücke aus Bronce (96 Cu, 3 Sn, 1 Zn). Zur Controle des richtigen Feingehaltes werden von Zeit zu Zeit geprägte Geldstücke probirt (Stockprobe).

Die Feingehalte einiger älterer und neuerer Münzen ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung:

	Tausendstel
Deutsche Reichsmark, 50- u. 20-Pf.-Stücke, Thlr., österr. u. südd. Gulden	900
Norddeutsche $^1/_{12}$ Thlr., hannov. $^1/_{12}$ Thlr., österr. $^1/_4$ Gulden	520
Oesterr. 10 Neukreuzer	500
„ 5 Neukreuzer, preuss. $^1/_{12}$ Thlr.	375
6 und 3 Kreuzer süddeutsch	335
Preuss. u. hannov. ganze und halbe Silbergr.	220
1 Kreuzer süddeutsch	167
Hamburg, 2 u. 1 Cour.-Mark	750
„ 8 Schillinge	625
„ 4 „	563
„ 2 „	438
Bremen, halbe Thaler (36 Grot)	$986^1/_2$
„ Sechstel- u. Zwölftel-Thlr.	$739^7/_{12}$
„ Groten	$281^1/_4$
5, 2, 1, $^1/_2$ u. $^1/_4$ Franken	900
Franz. kleine Silbermünzen[2]	835
Englisches Silbergeld	925
Holland, $2^1/_2$, 1 u. $^1/_2$ Gulden	945
„ 25, 10 u. 5 Cents	640
Griechenland, 5, 1, $^1/_2$ u. $^1/_4$ Drachme	900
Schweiz[3], 2, 1 u. $^1/_2$ Franken	800
Ostindien, 1, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ Rupien	$916^2/_3$
Norwegen, 1, $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$ Speciesthaler	875
„ 4 u. 2 Schillinge	250
Türkei, 20, 10, 5, 2, 1 u. $^1/_2$ Para	830
Italien, 5, 2, 1, $^1/_2$, $^1/_4$ Lire = Franken.	
Dänemark, 2, 1, $^1/_2$ Species	875
„ $^1/_3$ Species	$687^1/_2$
„ $^1/_6$ „	500
„ $^1/_{12}$ „	375
Spanien, sämmtliche Silbermünzen	900
Portugal, „ „	$916^2/_3$
Nordamerika, 50, 25, 10, 5 Cents	900
„ 3 Cents	750
Petersburg, 1, $^1/_2$, $^1/_4$ Rubel	$868^1/_2$
„ $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ Rubel	750
Kirchenstaat, Scudi u. Paoli	900
Schweden, 4, 2, 1, $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_{10}$ Species	750

Das zu Silberarbeiten verwandte legirte Silber (Probesilber) muss folgende Feingehalte haben:

	Tausendstel
in Frankreich und Belgien	800 u. 900
„ England	925
„ Oesterreich, Baiern, Kurhessen, Frankfurt a. M.	812
„ Preussen, Sachsen, Hannover, Braunschweig, Bremen, Hamburg	750.

1) Wagn. Jahresber. 1873, S. 173. Ueber Gold- und Silberwährung ebend. 1865, S. 178. 2) Französische Scheidemünze, 5 Cts., enthielt nach einer Analyse 95.21 Cu, 3.18 Sn, 0.44 Zn, 0.25 Ni, 0.58 Pb, 0.06 Ag. 3) Schweizer Scheidemünze, 5 Cts., enthielt nach einer Analyse: 58.920 Cu, 23.700 Zn, 11.561 Ni, 5.146 Ag, 0.326 Pb, 0.236 Co.

Das Remedium (Toleranz) bei Vereinsthalern im Feingehalte darf nicht mehr als $^3/_{1000}$ und im Gewichte $^4/_{1000}$, bei Zweithalerstücken $^3/_{1000}$ des Gewichtes betragen; bei $^1/_6$ Thaler-Stücken resp. $^6/_{1000}$ und $^{10}/_{1000}$ für jedes Stück.

Bei den neuen Reichssilbermünzen beträgt die gesetzliche Toleranz $^3/_{1000}$, pflegt aber selten über $^1/_{1000}$ hinaus zu gehen. Hinsichtlich des Gewichtes beträgt die gesetzliche Toleranz mit Ausnahme der 20-Pf.-Stücke 10 und bei Nickel- und Broncemünzen 50 Tausendstel ihres Gewichts. Es betragen die Durchmesser bei

5 ℳ . . .	38.0 mm
2 „ . . .	28.0 „
1 „ . . .	24.0 „
50 ₰ . . .	20.0 „
20 „ . . .	16.0 „
10 „ . . .	21.0 „
5 „ . . .	18.0 „
2 „ . . .	20.0 „
1 „ . . .	17.5 „

Kapellenzug.

3) Der Kapellenzug (S. 291). Dieser, je nach der Höhe der Temperatur, der Dichtigkeit der Kapellen, der Menge des angewandten Bleies und dem Gehalte der Legirung variabel, ist namentlich bei reicheren Substanzen auf der Wage wahrnehmbar, wächst mit der Menge der unedlen Metalle, bis diese etwa die Hälfte des Silbers betragen, und nimmt dann wieder ab. Der Silberverlust beim Cupelliren würde noch grösser gefunden werden, wenn nicht das resultirende Silberkorn stets mindestens 1—2 Tausendtheile Blei und Spuren von Kupfer enthielte. Dieser Silberverlust muss nun für die Art und Weise, wie der Probirer arbeitet, ermittelt und der gefundene Feingehalt nach aufgestellten Correctionstabellen corrigirt werden. Solche erhält man auf die Weise, dass man chemisch reines Silber für sich, dann mit verschiedenen Mengen Kupfer und dem erforderlichen Blei abtreibt und den jedesmaligen Verlust ermittelt, den ersteres dabei erleidet. Derselbe wird alsdann dem gleichwerthigen Proberesultat hinzugerechnet. Soll diese Correction Vertrauen verdienen, so muss derselbe Probirer die Proben stets auf gleichen Kapellen und bei nahezu derselben Ofentemperatur ausführen, was viel Uebung erfordert. Aendert sich etwas in den Verhältnissen, werden z. B. neue Kapellen genommen, so muss man die Correctionstabelle auf ihre Richtigkeit prüfen, wenigstens durch Abtreiben einer bestimmten Menge von chemisch reinem Silber mit Blei.

Corrections-Tabellen.

In dem Probirlaboratorium der Münz- und Medaillencommission zu Paris ist nebenstehende Correctionstabelle angenommen, welche im Wesentlichen auch in Deutschland[1]) zum Anhalten dient.

Sonstige Erfahrungen.

Bei Versuchen in Freiberg fand man, abweichend von den Angaben der folgenden Tabelle, bei Brandsilber den Verlust zu 0.0015—0.002 und in den mittleren Gehalten höher, als in der Tabelle, z. B. bei 750 Tausendtheilen Gehalt und 16 Bleischweren zu 5.55 Tausendthln., während die Tabelle 4.52 Tausendthle. bei 11 Bleischweren nachweist. Nach Plattner giebt Feinsilber mit dem 5fachen Blei oft bis 0.009 Verlust, Brandsilber mit 937 Tausendthln. Feine und dem 5fachen Blei 0.0042 bis 0.0059, Raffinatsilber mit 687—750 Tausendthln. Feine und dem 14 bis 16fachen Blei 0.0073—0.0083 Verlust.

1) Graham-Otto's Chemie, 1863, Bd. 2, Abth. 3, S. 867.

Wahrer Silbergehalt.	Durch die Kapellenprobe gefundener Silbergehalt.	Verlust oder Silbermenge, welche dem durch die Kapellenprobe gefundenen Gehalt zuzurechnen ist.	Wahrer Silbergehalt.	Durch die Kapellenprobe gefundener Silbergehalt.	Verlust oder Silbermenge, welche dem durch die Kapellenprobe gefundenen Gehalt zuzurechnen ist.
1000	998.97	1.03	500	495.32	4.68
975	973.24	1.76	475	470.50	4.50
950	947.50	2.50	450	445.69	4.31
925	921.75	3.25	425	420.87	4.13
900	896.00	4.00	400	396.05	3.95
875	870.93	4.07	375	371.39	3.61
850	845.85	4.15	350	346.73	3.27
825	820.78	4.22	325	322.06	2.94
800	795.70	4.30	300	297.40	2.60
775	770.59	4.41	275	272.42	2.58
750	745.48	4.52	250	247.44	2.56
725	720.36	4.64	225	222.45	2.55
700	695.25	4.75	200	197.47	2.53
675	670.27	4.73	175	172.88	2.12
650	645.29	4.71	150	148.30	1.70
625	620.30	4.70	125	123.71	1.29
600	595.32	4.68	100	99.12	0.88
575	570.32	4.68	75	74.34	0.66
550	545.32	4.68	50	49.56	0.44
525	520.32	4.68	25	24.78	0.22

Zu Arany-Idka in Ungarn rechnet man bei Amalgamationsrohsilber mit 600—700 Tausendthln. Feine 7—10 Tausendthle. Verlust wegen des Kapellenzuges.

Oberharzer Brandsilber zeigte in der Ober- und Unterprobe, sowie in der Granalienprobe nachstehende Gehalte:

Gay-Lussac's Probe.			Gay-Lussac's trockene Pr.	
Oberprobe.	Unterprobe.	Durchschn.	Granalienprobe.	
999.4	995.4	997.4	996.4	993.3
998.4	997.4	997.9	997.4	994.0
999.4	994.4	996.9	999.4	995.8
999.4	995.4	997.9	999.4	997.8.

In der Berliner Münze ergab die Gay-Lussac'sche Titrirprobe gegen die trockene Münzprobe nachstehende Anzahl Tausendtheile mehr:

Bei						
Bei	1000—952	Tausendthln.	Silbergehalt	= $3^1/_2$	Tausendthle.	Differenz
"	949—850	"	"	= 4	"	"
"	849—750	"	"	= 5	"	"
"	749—600	"	"	= 6	"	"
"	599—500	"	"	= 5	"	"
"	499—400	"	"	= 4	"	"
"	399—200	"	"	= 3	"	"
"	199—100	"	"	= 2	"	"
"	99—0	"	"	= 1	"	"

Das Silberkorn enthält etwa 2 Tausendthle. Blei.

Gegenprobe.

Da die Grösse des Silberverlustes von verschiedenen Factoren abhängt (S. 291), so geben Tabellen darüber nicht immer ein sicheres Anhalten, weil darin diese Factoren, z. B. Temperatur, Porosität der Kapellen, nicht alle berücksichtigt werden können. Zur genaueren Er-

mittelung des Silberverlustes macht man Gegenproben in der Weise, dass man chemisch reines Silber in verschiedenen Mengen genau abwägt und diejenigen Controlemengen (engl. Standards, Checks) gleichzeitig und unter gleichen Temperaturen mit der Hauptprobe und der dieser zugesetzten Bleimenge abtreibt, welche dem erwarteten Silbergehalte der zu untersuchenden Legirung entsprechen. Der Verlust, welchen das reine Silber erleidet, wird bei der Hauptprobe in Anrechnung gebracht. Der Verlust hängt sowohl von der Temperatur als von den genommenen Bleimengen ab und steigt mit deren Grösse. Hambly hat z. B. gefunden, dass bei Anwendung von 5 g Silber der Verlust bei 5 g Blei $\frac{5.5}{1000}$, bei 175 g Blei $\frac{18.8}{1000}$ betrug. Lässt man die Silber- und Bleimengen in demselben Verhältnisse wachsen, so nimmt der Verlust ab. So gaben:

10 g Blei	und	1 g Silber	12.25	Tausendthle.	Verlust
100 „ „	„	10 „ „	11.35	„	„
250 „ „	„	25 „ „	10.67	„	„

Bei den Münzproben darf die Grösse der Correction $^{10}/_{1000}$ nicht übersteigen.

Kapellenbeschaffenheit.

4) Die Beschaffenheit der Kapellen (S. 103). Diese müssen höchst sorgfältig und möglichst gleichmässig hergestellt werden, indem man eine grosse Anzahl davon auf einmal aus demselben Materiale schlägt oder besser presst. Von ausgezeichneter Qualität sind die Kapellen der Pariser Münze von 26 mm äusserem oberem und 22 mm unterem Durchmesser, 21 mm lichter Weite, 14 mm ganzer Höhe und 8 mm Vertiefung. Dieselben bestehen nur aus Knochenmehl; solche aus Aescher sind poröser.

Probenehmen.

Behufs Probenahme schmilzt man entweder die Legirung ein, nimmt eine Granalienprobe (S. 15) und wählt die getrockneten Granalien bis etwa zur Linsengrösse aus (gröbere Granalien plattet man wohl aus und trocknet das Zerschnittene, wenn ein mechanischer Wassergehalt darin vermuthet wird), oder man macht direct von den Barren, ohne zu schmelzen, eine Aushiebprobe (S. 14), indem man mittelst eines Hohlmeissels 2.5—3 g von zwei entgegengesetzten Seiten des Barrens, z. B. oben und unten, herausnimmt, beide Proben ausplattet, mittelst einer Scheere in Schnitzel schneidet, die man in eine Porzellan- oder Kupferschale fallen lässt, jede Probe für sich probirt und die erfolgenden Silberkörner zusammen verwägt. Beim Probenehmen (Stockprobe) von Münzen verfährt man in der S. 15 angegebenen Weise. Durch die Granalienprobe wird ein richtigerer Durchschnittsgehalt erzielt (S. 15). Beim Weisssieden von Silberkupferlegirungen[1]), z. B. Uhrgehäusen, reichert sich das Silber oberflächlich etwas an, weshalb man die oberflächliche Schicht nicht zur Probe nehmen darf. Zwar wird der Silbergehalt in dieser Schicht durch einen Rückhalt an Kupfervitriol, Staub, Schleifmaterial u. s. w. etwas herabgedrückt, bleibt aber immer grösser, als in der mittleren Schicht.

1) Dingl. 215, 431 (Sire).

Grösse der Einwage.

Man wägt gewöhnlich von Legirungen mit von 800—1000 Tausendtheilen Silbergehalt 1 g und von solchen mit unter 800 Tausendthln. Gehalt, der erforderlichen grösseren Bleimengen wegen, nur $^1/_2$ g Legirung auf einer völlig richtigen, genau gehenden Wage (S. 126) ab. Am häufigsten nimmt man $^1/_2$ g als Einheit an, theilt dieses in 1000 Theile, wägt 500 Taus. doppelt unter Umschalen unter den S. 124 angegebenen Vorsichtsmaassregeln ab, wägt die erfolgenden beiden Körner erst einzeln, dann zusammen und erfährt so den Silbergehalt in 1000 Theilen. Zur Aufnahme des Abgewogenen dienen aus sehr feinem Briefpapiere (quadratische Stücken von etwa 25—30 mm Seite) hergestellte Tütchen (Skarnitzel), deren Spitzen so zusammengelegt oder zusammengedreht werden, dass man das Skarnitzel mit der Probirkluft daran fassen und auf die Kapelle setzen kann. In der Londoner Münze wendet man 12 Grains Legirung an und setzt dieselbe in Bleiblech gewickelt auf die Kapelle.

Verfahren beim Probiren.

Das Probirverfahren zerfällt in

Vorproben.

1) die Vorprobe zur Ermittelung des ungefähren Silbergehaltes behufs Normirung der Grösse des Bleizusatzes nach den Tabellen auf S. 325. Je reicher die Legirung an Silber, um so weisser ist ihre Farbe, um so grösser das specifische Gewicht und die Geschmeidigkeit, und um so geringer der Klang. Es kommen zur Anwendung:

Strichprobe.

a) Die Strichprobe.[1]) Mittelst Probirnadeln, kleiner Stäbchen Legirungen von bestimmtem Gehalte an Silber und Kupfer, macht man auf einem schwarzen, harten, glatt geschliffenen Probirsteine (jaspisartiger Kieselschiefer, Basalt u. s. w.) Striche, daneben solche von der zu untersuchenden Legirung und sieht zu, mit welcher Farbennüance der ersteren der Strich der letzteren übereinstimmt. Man hat gewöhnlich solche Probirnadeln mit 16, 15, 14 u. s. w. bis 1 Loth Silbergehalt pro Mark (S. 131) und kann bei hinreichender Uebung auf die angegebene Weise die Gehalte bis auf ganze, ja selbst halbe Lothe abschätzen. Ein Gehalt der Legirung an Arsen, Zink oder Nickel lässt dieselbe fälschlich reicher erscheinen, auch ist bei Münzen und verarbeiteten Silberwaaren die Oberfläche silberreicher geworden, als das Innere. Die Striche von unedlen weissen Metallgemischen geben mit einem Tropfen reiner Salpetersäure eine Lösung, welche bei Zusatz von Salzsäure klar bleibt, während bei einem Silbergehalte Trübung eintritt. Die Striche lassen sich von dem Probirsteine mittelst Oeles und Kohle oder mittelst eines auf Holz gezogenen Leders und Bimssteines abreiben.

Spec. Gew.

b) Die hydrostatische Probe[2]), weniger sicher als die Strichprobe, weil dieselbe nicht genau im Verhältnisse zur Zusammensetzung der Legirung steht. Nach Karmarsch ist die Probe am sichersten für Legirungen mit 375—875 Taus. Feingehalt, welche stark ge-

---

1) Mulder, die Silberprobirmethode, 1859, S. 302. Hartmann's Probirkunst nach Chaudet, 1838, S. 140. Dingl. 123, 366. Bair. Industr.- u. Gew.-Bl. 1869, S. 130. Kick, techn. Blätter, 1873, S. 35. Fresen. Ztschr. 1878, S. 142. Ann. d. Chim. et Phys. 1875. — Die Strichprobe war den Griechen schon bekannt, welche sich dazu eines Steines bedienten, den sie nach seinem Gebrauche βάσανος oder auch den lydischen Stein nannten, weil er in dem Flusse Tmolus in Lydien gefunden wurde. 2) Mulder, l. c. S. 302. Dingl. 108, 278; 224, 565. Karmarsch, mechan. Technologie I, 64. Bischoff, das Kupfer, 1865, S. 278.

hämmert oder öfters gewalzt sind. Man findet dann den Feingehalt in Tausendsteln bis auf 1—1 1/8 Proc. der Gesammtmasse genau nach der Formel $n = \frac{L - 8.833}{0.0016474}$, worin n der Silbergehalt in Tausendtheilen und L das specifische Gewicht der Legirung. Nicht geeignet ist die Probe für gegossene oder nach dem Gusse wenig bearbeitete, sowie auch nicht für hochfeine Legirungen, indem man zu hohe Resultate erhält.

Glühe-probe.

c) Die Glüheprobe. Eine breit gehämmerte oder ausgewalzte Probe der Legirung wird auf einem Ansiedescherben unter der Muffel bei niedriger Temperatur ein wenig geglüht. Die Farbe bei 1000 Feingehalt ist alsdann mattweiss, bei 950 gleichförmig graulichweiss, bei 900 mattgraulichweiss mit schwarzen Streifen an den Rändern, bei 880 fast grauschwarz, desgleichen bei 860, bei 840 und darunter gänzlich schwarz.

Abtreiben.

d) Die Cupellir- oder Abtreibeprobe. Man treibt etwa 1/4 g Legirung direct mit dem 16—17fachen Blei in einem Stück oder als Blech und dann gleichzeitig als Skarnitzel dienend (in der Londoner Münze 2 Grains Legirung mit 30 Gr. Blei), ab, was von allen Vorproben am sichersten zum Ziele führt. Man kann solche Proben [1]) auch über einem Brenner, etwa einem Hempel'schen [2]), anstellen, indem man z. B. ein Zwanzigpfennigstück mit der 3—4fachen Menge Blei auf einer Kapelle über der Lampe schmilzt und durch eine Löthrohrspitze Sauerstoff auf das Metallbad leitet, wo dann nach etwa 1/4 Stunde der Blick erfolgt.

Haupt-probe.

2) Hauptprobe. Nachdem der Ofen (S. 325) gehörig mit Kohlen gefüllt und in eine möglichst hohe Temperatur gebracht, zieht man zwei der im hinteren Theile der Muffel (6—8 übereinander gestellten) abgeäthmeten Kapellen (S. 107) bis in die Mitte derselben vor (nur bei Proben, welche einen nahezu gleichen Bleizusatz erfordern, macht man wohl 4 Kapellen zurecht), besetzt sie rasch mit den Bleischweren (S. 326), lässt bei geöffneten Luftzügen im Holzkohlen-Muffelofen und mit einer Kohle geschlossener Muffelmündung möglichst rasch antreiben und setzt dann mit einer Backenkluft sofort das in einem möglichst kleinen Skarnitzel befindliche Probirgut in das hellglühende, stark dampfende Blei mit der Vorsicht, dass nichts auf dem Kapellenrande liegen bleiben kann. (Um dieses noch sicherer zu vermeiden, setzt man wohl erst die Hälfte Blei auf, nach dem Antreiben das Skarnitzel, und wenn das Papier verbrannt ist, die andere Hälfte Blei.) Nachdem bei mit Kohle geschlossener Muffelmündung das Papier des Skarnitzels verbrannt ist, zieht man die hellglühenden Kapellen mittelst eines Hakens nach der Muffelmündung vor, schliesst die Luftzüge, legt in die Muffelmündung eine niedrige Kohle und kühlt die Proben anfangs mit einem Kühleisen (S. 136) zur Hervorbringung der für das Treiben richtigen Temperatur. Eine solche ist vorhanden und man hört dann mit dem Kühlen auf, wenn bei lebhaft wirbelndem Bleirauche und rothbraunem Kapellenrande sich ein schmaler, dunklerer Glätterand nebst Federglätte

1) Fresen. Ztschr. 1879, S. 82. 2) Ebend. 16, 454.

(S. 311) zeigt, dessen Stärkerwerden oder Verschwinden resp. auf zu niedrige oder zu hohe Temperatur deutet. (Manche Probirer wenden gar kein Kühleisen an, sondern reguliren die Temperatur nur mit den Luftzuführungsschiebern, indem sie die Kapellen auf ihrem Platze stehen lassen oder vorziehen und vor die Muffelmündung eine Blechthüre lose stellen.) Aermere Legirungen können anfangs etwas heisser gehen, als reiche, und bedürfen auch zum Abblicken einer höheren Temperatur. Gegen das Ende steigert man durch theilweises Oeffnen der Luftzüge und allmähliches Zurückschieben der Kapellen die Temperatur so hoch, dass beim Blicken (S. 312) der Glätterand völlig verschwunden ist und wohl nur in einiger Entfernung vom Korne sich etwas Federglätte zeigt. Je mehr sich die Probe dem Blicke nähert, um so kugelförmiger wird sie und um so grösser die Glätteaugen. Kurz vor dem Starrwerden des Silbers, wenn die letzten grossen Punkte rasch nach dem Rande zu geeilt sind, rotirt das Korn plötzlich einen Augenblick rasch, glänzt stärker, erscheint hitziger, es zeigt sich wiederholtes Farbenspiel (Abblicken), dann hört jede Bewegung auf, das Korn steht, wird matt, erglüht noch einmal heller auf, als zuvor und wird dann starr, womit die Erscheinung des Blickens eingetreten ist. Behufs allmählicher Abkühlung der abgeblickten Proben zur Vermeidung des Spratzens (S. 313) zieht man die Kapellen bis nahe an die Muffelmündung, hierauf in dieselbe und setzt dann erst dieselben auf ein kleines Probenblech. Da das Silber gerade in der Zeit, wo es blicken will, am meisten Sauerstoff absorbirt und dann leichter spratzt, so schliesst man wohl in diesem Augenblicke die Muffelmündung zur Hälfte mit einem Vorsetzsteine zur Abhaltung des Luftzutrittes. Gut gerathene Proben haben, wohl bei Vorhandensein von Federglätte, nahezu gleichzeitig geblickt, die Körner (prills) sind ohne Spratz, halbkugelförmig, silberglänzend, mit Andeutung von krystallinischer Beschaffenheit auf der Oberfläche, lösen sich ziemlich leicht von der Kapelle los, sind unterwärts mattsilberglänzend ohne anhaftende Glättespuren, auch ist die Kapelle am Boden trocken und glänzt nicht von bei zu niedriger Temperatur erstarrter Glätte.

Bei einem Kupfer- oder Bleigehalte sind die Körner mehr kugelförmig, als halbkugelig, lösen sich ganz leicht von der Kapelle ab, die Oberfläche ist mit einem gelblichen Häutchen überzogen und matt und die Unterfläche glatt glänzend. Fehlt es an Blei beim Abtreiben, so blicken die Proben schlecht, das flache kupferhaltige Silberkorn hat scharfe Ränder, haftet fester an der Kapelle und zeigt oberflächlich graue oder schwarze Flecken von Kupferoxyd. Auch kann ein festes Anhaften an der Kapelle dadurch eintreten, dass diese Risse oder Sprünge hat, in welche Metall eingedrungen ist (das Korn hat gewurzelt). Bei zu hoher Temperatur erfolgen Körner, die an einigen Stellen matt, an anderen stark glänzend und eingefallen sind, leicht spratzen, an der Kapelle stark haften und unterwärts löcherig sind ohne Vorhandensein von Federglätte. Bei zu starkem Erkalten der Kapelle haftet das Korn zuweilen durch erstarrte Glätte fest. Lässt man ein abgeblicktes Korn noch einige Zeit bei höherer Temperatur im Ofen, so entstehen auf dessen Oberfläche unter Verflüchtigung von Silber einzelne Erhabenheiten und das Silberkorn erscheint nach dem Erkalten ober-

flächlich mattweiss, nach Plattner vielleicht von einer Verbindung von metallischem Silber mit Silberoxyd (überfeinem Silber).

Nach Chaudet darf der Blick nach dem Aufhören des Regenbogenfarbenspieles weder zu rasch, noch zu langsam eintreten. Ist ersteres der Fall, so erscheint das Korn stellenweise matt und polirt, hängt an der Kapelle fester an und ist unten häufig löcherig; in letzterem Falle zeigen sich auf der metallweissen Oberfläche des Kornes mehr oder weniger grosse Eindrücke, auch wohl Flecken von Kupferoxyd, und dasselbe haftet stark an der Kapelle.

Die beiden Körner werden mit einer Kornzange aus den Kapellen ausgestochen, zur Entfernung etwa anhaftender Kapellenmasse schwach gedrückt, so dass sie eine quadratische Grundfläche bekommen, mit der Kornbürste abgebürstet (auch ist von Tookey[1]) ein Behandeln mit Salzsäure empfohlen) und erst einzeln, dann zusammen gewogen und der Kapellenzug (S. 291) in Rücksicht gebracht.

Gut gerathene Proben müssen bei gleichmässiger Beschaffenheit des Probirgutes kaum merklich differirende Resultate geben. Man wägt bis zu einzelnen Tausendtheilen (Millièmes) aus. Sind die Proben von verschiedenen Stellen eines Barrens genommen, so können die beiden Körner um einige Tausendtheile differiren (S. 329). Man giebt dann entweder den Durchschnittsgehalt oder den niedrigsten Gehalt an unter Zurechnung des Kapellenzuges nach der Tabelle auf S. 329.

Beispiel. In der (früheren) Hannover'schen Münze äthmet man 8 Kapellen, aus Holzasche und Knochenmehl bestehend ab, zieht dann 2 abgeäthmete Kapellen bis etwa 9 cm von der Muffelmündung entfernt vor, setzt die grössere Hälfte des Bleies ein, lässt antreiben, fügt die Legirung nach, setzt nach dem Verbrennen des Skarnitzels die andere Hälfte Blei auf, lässt wieder antreiben, legt hierauf eine kleine Kohle in die Muffelmündung, schliesst den unteren Zug bis auf etwa 2.5 cm und überlässt die Probe sich selbst, ohne zu kühlen und sie vorzuziehen. Während des Treibens hält man die mit Zuglöchern versehene Stubenthür geschlossen. Mit fortschreitendem Abtreiben öffnet man den Zugschieber immer mehr und mehr, bis derselbe zuletzt ganz offen ist, wo dann auch behufs des Abblickens die Kapelle etwas zurückgeschoben wird. Das Wirbeln des Bleirauches ist das Hauptkennzeichen für die richtige Temperatur. Zeigt sich gegen das Ende ein Glätterand, so legt man die Muffelmündung etwas zu. Gut getriebene Proben haben Federglätte. Während eine Probe treibt, wird eine andere abgewogen.

Spratzen und Ueberschmelzen. Silber lässt sich nach van Riemsdijk[2]) viel schwieriger als Gold (s. Goldproben) in überschmolzenen Zustand versetzen. Wird dasselbe für sich oder mit Kupfer bei guter Hitze mit Blei abgetrieben, so dass der flüssig aus dem Ofen genommene König die Erscheinung des Spratzens zeigt, so tritt selten oder niemals ein Aufleuchten, wie bei Gold ein. Findet aber das Abtreiben in mässiger Hitze statt oder bei kupferhaltigem Silber mit einer unzureichenden Menge Blei, so zeigt sich kein Spratzen, weil der König so viel Blei oder Kupfer zurückgehalten hat, dass der Sauerstoff im geschmolzenen, aber unreinen

---

1) B. u. h. Ztg. 1870, S. 283. 2) Ebend. 1881, S. 3.

Silber nicht physisch aufgelöst, doch chemisch verbunden vorhanden war. Es entweicht dann beim Erstarren kein gasförmiger Sauerstoff und es sind Ueberschmelzung und das damit zusammenhängende Aufleuchten wiederholt deutlich wahrzunehmen. Gold[1]) wirkt hemmend auf die Absorptionsfähigkeit des Silbers für Sauerstoffgas, trägt aber seine Eigenschaft der Ueberschmelzbarkeit leicht auf das Silber über, wenn in der Legirung das Silber nicht im Ueberschusse vorhanden ist. Kommt noch Kupfer hinzu, welches ebenfalls die Auflösung von gasförmigem Sauerstoffe hindert, so wird die Grenze von 375 Tausendthln. Silber beträchtlich erweitert und das Aufleuchten findet dann gewöhnlich bei einem viel grösseren Silbergehalte statt.

Platingehalt im Silber.

Bei einem Platingehalte im Silber nimmt das Treiben, wenn nicht mehr als 5 Proc. davon vorhanden sind, fast seinen gewöhnlichen Verlauf, nur sind die Regenbogenfarben etwas weniger lebhaft und es blickt nicht ganz so vollständig. Bei mehr Platin, z. B. $^1/_{10}$ vom Silbergehalte, erfolgt kein Blick mehr, das Korn wird krystallinisch bei abgerundeten Rändern und mattweisser, ins Gelbe ziehender Farbe. Kommt auf 3 Silber 1 Platin, so treibt die Probe bei dem sonst für Silber angewandten Feuergrade nicht mehr, das Treiben hört vor noch vollständiger Abscheidung des Bleies auf und das flache Korn wird höckerig und zeigt Auswüchse. Von der Scheidung des Silbers und Platins wird bei den Platinproben die Rede sein.

---

2. Capitel.

Nasse Proben.

Material.

131. Allgemeines. Die nassen Proben kommen für silberreiche Legirungen (Blicksilber, Brandsilber, Münzlegirungen aus Silber und Kupfer u. s. w.) in Anwendung und lassen den trockenen Proben gegenüber eine genauere Bestimmung des Silbergehaltes (auf 0.5, selbst 0.1 Tausendstel) zu. Seltener sind gewichtsanalytische (ostindische Münzprobe), als rascher zum Ziele führende maassanalytische Proben im Gebrauche. Von letzteren ist eine ganze Anzahl in Vorschlag gebracht (von Schoffka[2]), Pisani[3]), Vogel[4]), Charpentier[5]), Fresenius[6]), Gay-Lussac, Volhard u. s. w.), von denen jedoch nur die Gay-Lussac'sche und Volhard'sche allgemeineren Eingang in die Praxis gefunden haben. Letztere gestattet die gleichzeitige Bestimmung eines Goldgehaltes.

Modificationen.

A. Maassanalytische Proben.

Werth der Probe.

132. Gay-Lussac'sche Chlornatriumprobe. Aus bereits hervorgehobenen Gründen (S. 293) giebt für reichere Legirungen des

1) Dingl. 119, 112. 2) Polyt. Centr. 1855, S. 1272. 3) B. u. h. Ztg. 1857, Nr. 15. Fresen. quant. Analyse, 6. Aufl. 1871, S. 309. 4) Dingl. 177, 250. Poggend. Ann. 124, 347. 5) Charpentier, nouvelles méthodes d'analyse volumétrique pour le dosage rapide de l'argent, du mercure et de l'azote. Paris. 6) Fresen. Ztschr. 13, 175.

Silbers mit Kupfer die volumetrische Silberprobe von Gay-Lussac[1]) genauere Resultate, als der trockene Weg (S. 329), und sie ist deshalb in vielen Münzwerkstätten und zwar nahezu in derselben Weise eingeführt, wie die Probe schon 1830 von Gay-Lussac beschrieben. Erst neuerdings sind allerdings billigere, aber nicht immer zweckmässigere Apparate, bei denen z. B. die Silberhähne und Silberröhren resp. durch Kautschukquetschhähne und Glasröhren ersetzt worden, in Vorschlag gebracht, z. B. von Mulder[2]), Mohr[3]), Lill v. Lilienbach[4]), Zippe, Sire u. A. Von allen diesen Apparaten ist jedoch nur der Sire'sche, als einfacher, billiger und bequemer zu handhaben, mit dem Gay-Lussac'schen erfolgreich in Concurrenz getreten und in Münzen vielfach im Gebrauche. Mulder hat in dem unten citirten Werke auch sehr wichtige theoretische Erläuterungen zu dieser Probe gegeben und die Mittel kennen gelehrt, dieselbe bis auf $^1/_{20000}$ genau auszuführen.

Geschichtliches.

Theorie.

Die Gay-Lussac'sche Probe beruht darauf, dass das Silber aus salpetersaurer Lösung durch Kochsalzlösung als Chlorsilber niedergeschlagen wird. Nach Thorpe lösen sich in 100 000 Thln. Salpetersäure nur 2 Theile frisch gefälltes und 0.8 Thle. vom Lichte geschwärztes Chlorsilber.

Man beginnt die Fällung des Silbers mit einer Normalkochsalzlösung, von welcher 100 ccm bei 15° C. genau 1 g chemisch reines Silber fällen, schüttelt klar und beendigt die Reaction mit einer 10fach verdünnteren Lösung (Zehntkochsalzlösung). Um einen etwaigen zu grossen Zusatz von letzterer wieder in Abrechnung zu bringen oder sonstige, unten näher bezeichnete Modificationen bei der Probe vornehmen zu können, bedient man sich einer der Zehntkochsalzlösung entsprechenden Zehntsilberlösung, welche 1 mg Silber im ccm enthält. Aus der Menge der verbrauchten Normalkochsalzlösung und der Zehntlösungen bei einer zu untersuchenden Legirung berechnet man alsdann den Silbergehalt derselben. Statt der Kochsalzlösung hat man auch passend verdünnte Salzsäure[5]) von bestimmtem Gehalte angewandt. Die Klärung der Flüssigkeit beim Schütteln des Chlorsilbers erfolgt rasch, so lange noch Silbersalz in nicht zu geringer Menge vorhanden ist, und um so schwieriger, je geringer dieselbe; überschreitet man den Punkt der vollständigen Fällung, so dass Kochsalz selbst in höchst geringem Ueberschusse vorhanden, so bleibt die Flüssigkeit längere Zeit opalisirend.

Modificirende Einflüsse.

Von Einfluss auf das Proberesultat und deshalb in Rücksicht zu ziehen sind:

a) die Löslichkeit des gefällten Chlorsilbers in salpetersaurer Natronlösung. Bei Fällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch Kochsalz entsteht eine geringe Menge von salpetersaurem

---

1) Vollständiger Unterricht über das Verfahren Gay-Lussac's, Silber auf nassem Wege zu probiren, bearbeitet v. J. Liebig. Braunschweig 1833. Liebig u. Poggendorff's Handwörterbuch d. Chem., 1859, 7, 911. Graham-Otto's Chem., 1863, Bd. 2, Abth. 3, S. 867. Muspratt's Chem. 6, 477. Bolley, Handbuch d. techn. chem. Untersuchungen. 5. Aufl., 52, 332. Dingl. 191, 172. 2) Die Silberprobirmethode, chemisch untersucht von Mulder, übersetzt von Grimm. Leipzig 1859. B. u. h. Ztg. 1859, S. 275. 3) Mohr, Lehrb. d. Titrirmethode, 1862, S. 339. 4) Rittinger's Erfahrungen, 1860, S. 37. 5) Löslichkeit des AgCl in Wasser und Salzsäure in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 836.

Natron, in welchem Chlorsilber etwas löslich ist, und zwar steigert sich die Löslichkeit mit der Temperatur, weshalb das Fällen bei einer von 15° C. nicht viel abweichenden Temperatur vorgenommen werden muss. Zur Ausfällung von 1 g Silber braucht man darnach mehr, als die aequivalente Menge Kochsalz. Wenn man nur letztere anwendet, so bleiben nach Mulder bei 15° C. etwa 0.5 Tausendthle. Silber in Lösung, und theilt man die geklärte Flüssigkeit in zwei Theile, so giebt in dem einen Zehntsilberlösung, in dem anderen Zehntkochsalzlösung einen Niederschlag (Mulder's neutraler Punkt). Zur vollständigen Ausfällung von 1000 mg Silber bei 15° C. braucht man also 1000.5 ccm einer Kochsalzlösung, deren Titer durch Auflösen von 0.5414 g Kochsalz zu 1 l Flüssigkeit bei 15° C. hergestellt ist, und findet also den Silbergehalt zu hoch. Man hat somit, wenn alles Silber gerade vollständig ausgefällt worden, in Bezug auf das Aequivalent zu viel Kochsalz angewandt, so dass zugesetzte Silberlösung einen Niederschlag giebt, und es bedarf zur Zerlegung des überschüssigen Kochsalzes einer grösseren als der gleichen Menge Zehntsilberlösung, nämlich gerade der doppelten (1 ccm), wovon 0.5 ccm auf das beim neutralen Punkte noch unzersetzte und 0.5 ccm auf die mehr hinzugefügten 0.5 ccm Kochsalz kommen.

Um nun in der Praxis die aus den Löslichkeitsverhältnissen des Chlorsilbers entspringenden Fehler zu vermeiden, so stellt man neben den Hauptproben unter gleichen Umständen mit denselben eine Controlprobe mit chemisch reinem Silber in der später anzuführenden Weise an, wodurch der beregte Fehler, welcher durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron in der Nähe des neutralen Punktes entsteht, eliminirt wird, indem man bei der Controlprobe ebenso viel Kochsalz zu viel braucht, als bei der Hauptprobe. Wesentlich dabei ist aber, dass man Haupt- und Controlprobe entweder immer mit Zehntkochsalz- oder mit Zehntsilberlösung beendigt. Man zieht Zehntkochsalzlösung in dieser Beziehung vor, weil bei Beendigung der Reaction durch Zehntsilberlösung der Niederschlag weniger schnell erscheint und die Flüssigkeit beim Schütteln schwieriger klar wird (S. 336). Wäre z. B. bei der Controlprobe der Versuch mit Zehntkochsalzlösung beendigt und es ergäbe sich bei der Hauptprobe ein Ueberschuss von Zehntkochsalzlösung, so dass die Reaction mit Zehntsilberlösung beendigt werden müsste, so setzt man einen Ueberschuss von letzterer mit bestimmtem Silbergehalte, der demnächst in Abzug gebracht wird, hinzu und hört mit Zehntkochsalzlösung auf oder man wägt eine entsprechend grössere Menge einer neuen Probe ein, deren grösserer Silbergehalt zuletzt einen Zehntkochsalzlösungszusatz erfordert.

b) Die Temperatur. War die Normallösung bei 15° C. titrirt und besitzt sie zur Zeit des Versuches eine höhere oder niedrigere Temperatur, so bedarf es einer Correction des Resultates, indem bei Temperaturen unter 15° C. das Proberesultat einen Zusatz und bei über 15° C. einen Abzug erhält. Die Grösse desselben ersieht man aus in den citirten Schriften von Gay-Lussac und Mulder enthaltenen Tabellen, und zwar verdienen die Mulder'schen vor den Gay-Lussac'schen wegen grösserer Genauigkeit den Vorzug. Man umgeht aber jegliche Correction durch Anstellung der erwähnten Controlprobe,

welche Differenzen in der Temperatur der Normallösung und auch der Probeflaschen unschädlich macht, wenn die Hauptproben gleich hinter den Controlproben her angefertigt werden. Gewöhnlich macht man vor Beginn der Hauptproben, z. B. Morgens, eine Controlprobe mit reinem Silber und sucht dann die Temperatur, bei welcher letztere angestellt wurde, während des Manipulirens zu erhalten, vermeidet also ein Zimmer, in welches später vielleicht die Sonne scheint.

c) Das Licht. Chlorsilber wird vom Lichte rasch violett und dann schwarz gefärbt, wobei sich Chlor entwickelt und in wässriger Lösung Salzsäure entsteht, welche Silber niederschlagen kann. Man schützt deshalb die Probeflaschen mit dem Chlorsilberniederschlage thunlichst gegen das Licht, indem man sie in Vertiefungen eines Schrankes (Taf. VIII, Fig. 155) stellt oder beim Schütteln in eine Blechbüchse steckt. Man braucht jedoch in Betreff der Einwirkung des Lichtes nicht zu ängstlich zu sein, wenn man die Proben rasch ausführt.

Manipulationen.

Bei Ausführung der Probe kommen nachstehende Operationen vor:

1) die Bereitung der Normallösungen, und zwar:

Normalkochsalzlösung.

a) Normalkochsalzlösung. 100 ccm derselben müssen bei 15° C. (oder 17.5° C.) 1 g chemisch reines Silber fällen, und dieses ist der Fall, wenn 100 ccm Lösung die 1 g Silber äquivalente Menge Chlornatrium = 0.541666 g enthalten.

Man stellt aus reinem Steinsalz oder gereinigtem Kochsalz (S. 160) eine in der Kälte gesättigte Lösung dar, wovon 100 ccm zwischen 10 und 20° C. 31.84 g Chlornatrium enthalten. Diese 31.84 g Chlornatrium fällen 58.7815 g Silber, wonach 100 ccm gesättigter Salzlösung mit 5778.15 ccm Wasser versetzt werden müssen, um 5.87815 Liter Flüssigkeit zu geben, von welcher 100 ccm 1 g Silber fällen.

Um wegen des mühsamen Herstellens der Normallösung gleich für eine grössere Anzahl Proben, z. B. 500, eine hinreichende Menge Lösung zu bereiten, thut man in einen Schwefelsäureballon 50 l destillirtes Wasser, dazu 1 l gesättigte Kochsalzlösung und spült die Literflasche und den Trichter mit $7^3/_4$ l Wasser nach. Nachdem die Ballonmündung mit einem kautschuküberzogenen Korke geschlossen, schüttelt man vorsichtig, aber tüchtig um und prüft nun die noch unrectificirte Probelösung in nachstehender Weise auf ihren Titer, nachdem man sich dadurch eine vorläufige Zehntkochsalzlösung bereitet hat, dass man 1 ccm obiger Lösung mit 9 ccm destillirtem Wasser verdünnt.

Man löst unter den später anzugebenden Vorsichtsmaassregeln in 2 Probeflaschen (Taf. VIII, Fig. 156) jedesmal 1 g chemisch reines Silber in 6—8 ccm chemisch reiner Salpetersäure (S. 161) von 30 bis 32° B. (1.26—1.28 spec. Gew.) bei etwa 100° C. auf, treibt mittelst eines kleinen Blasebalges die salpetrige Säure aus, lässt die Temperatur der Lösung bis zur Normaltemperatur, 15° C., sinken und fügt aus einer Pipette 100 ccm der noch unrectificirten Kochsalzlösung von ebenfalls 15° Temperatur in jedes der beiden Probirgläser zu. Nach dem Schütteln und Klären der Flüssigkeit thut man in die eine Flasche mittelst einer in halbe ccm eingetheilten Pipette $^1/_2$ ccm der vorläufigen Zehntkochsalzlösung, in die andere $^1/_2$ ccm Zehntsilberlösung, durch Auflösen von 1 g chemisch reinem Silber in wenig Salpetersäure und Ver-

dünnen bis zum 1 entstanden, so dass jedes ccm davon einer 1 mg Silber äquivalenten Menge Kochsalz entspricht. Entsteht mit ersterer eine Trübung von Chlorsilber, so ist die Normalkochsalzlösung noch zu schwach; wenn mit der Silberlösung, so ist die Normalkochsalzlösung zu stark. Die getrübte Flüssigkeit wird jetzt klar geschüttelt und abermals $^1/_2$ ccm der betreffenden Zehntlösung hinzugefügt und mit dem abwechselnden Schütteln und Zuthun von Zehntlösung fortgefahren, bis sich mit letzterer kein Niederschlag mehr zeigt.

Musste man z. B. ausser den 100 ccm Normallösung noch 2.5 ccm Zehntsilberlösung zusetzen, so ist die Normallösung zu stark und noch mit Wasser zu verdünnen, dessen Menge sich wie folgt berechnet: 100 ccm der Kochsalzlösung fällen 1.0025 g Silber oder 1 g Silber wird von 99.7507 ccm Kochsalzlösung präcipitirt. Man muss deshalb auf je 99.7507 ccm Lösung 0.2493 ccm oder auf die ganze im Ballon befindliche Flüssigkeit von 58 750 ccm 146.8 ccm Wasser zusetzen. In ähnlicher Weise wird ein etwa erforderlicher Zusatz von concentrirter Kochsalzlösung berechnet, wenn die vorläufige Normallösung zu schwach war und beim Versuche ein Zusatz von Zehntkochsalzlösung erfordert wurde.

Man muss nun diese Correction mit der adjustirten Lösung so oft, zuletzt bei Zusätzen von $^1/_{10}$ ccm der Zehntlösungen, wiederholen, bis erstere nur noch 1—1$^1/_2$ Tausendstel unter der Normalstärke angiebt. Es ist besser, dass die Lösung etwas zu schwach (etwa 1—1$^1/_2$ Tausendstel), als zu stark bleibt, damit man demnächst die Hauptprobe mit Zehntkochsalzlösung und nicht mit Zehntsilberlösung zu beendigen hat (S. 337). Man richtet es beim Adjustiren der Normallösung zweckmässig so ein, dass man Wasser und nicht gesättigte Kochsalzlösung zusetzen muss, weil sich sehr geringe Mengen der letzteren nicht mit Genauigkeit abmessen und ohne Verlust schwieriger einfüllen, auch weniger gut vermischen lassen.

Man bewahrt eine grössere Menge Normallösung besser in einer Anzahl mit Kautschukkapseln gut verschlossener, ganz damit gefüllter kleiner Flaschen auf, als in einem grossen Behälter, weil in letzterem, wenn er nicht gefüllt bleibt, verdunstendes Wasser sich an dem oberen Theile der Gefässwände in Tropfen absetzt und die Lösung concentrirter wird. Man muss in solchem Falle den Gefässinhalt stark umschütteln.

Zehntkochsalzlösung.

b) Zehntkochsalzlösung. 100 ccm rectificirte Normalkochsalzlösung bringt man bei 15° C. in eine Literflasche, füllt diese bis an die Marke mit destillirtem Wasser und schüttelt tüchtig um. 1 ccm derselben fällt 1 mg Silber. Man bewahrt dieselbe in einem Glase auf, durch dessen Kork die in halbe ccm getheilte Pipette hindurchgeht (Taf. VIII, Fig. 157).

Zehntsilberlösung.

c) Zehntsilberlösung. 1 g chemisch reines Silber wird in 5 ccm Salpetersäure gelöst, die Lösung mit destillirtem Wasser verdünnt, bei 15° C. in die Literflasche gebracht, das Lösegefäss wiederholt mit Wasser ausgespült, dieses in die Literflasche gethan, letztere bis zur Marke mit destillirtem Wasser gefüllt und tüchtig geschüttelt. 1 ccm dieser Lösung entspricht der 1 mg Silber äquivalenten Menge

Kochsalz. Die Lösung wird wie die Zehntkochsalzlösung angewandt und muss gegen das Licht geschützt werden, namentlich, wenn sie wenig freie Säure enthält.

Vorprobe.

2) Die Vorprobe. Um das richtige Gewicht von der Probesubstanz nehmen zu können, bestimmt man deren Gehalt, wenn er nicht ungefähr bekannt ist, durch eine der S. 331 angegebenen Vorproben, meist durch die Cupellationsprobe unter Zurechnung des Kapellenzuges (3—4 Tausendstel). Auch kann man sich des gewöhnlichen Titrirverfahrens bedienen, indem man 1 g der Legirung in Salpetersäure löst und so lange Normalkochsalzlösung aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette zuletzt tropfenweise zufliessen lässt, als noch eine deutliche Fällung entsteht. Die verbrauchte Flüssigkeitsmenge giebt Tausendtheile Silber an, wenn man $^1/_{10}$ ccm abliest. Auch kann man mit halben ccm Normalkochsalzlösung voran- und etwas über die Grenze gehen und dann mit Tropfen einer Silberlösung zurücktitriren, welche in 1 l 10 g Silber enthält. In Freiberg bedient man sich der Volhard'schen Probe (S. 348) als Vorprobe, desgleichen ist sie zu Oker[1]) bei vergleichenden Versuchen mit der Gay-Lussac'schen Probe angewandt.

Erhebung der Probe auf 1000.

3) Berechnung und Abwägen der anzuwendenden Probemenge. Während man bei dem gewöhnlichen Titrirverfahren[2]) beliebige Mengen Substanz mit der Normallösung aus einer Bürette bis zum Eintreten der Endreaction versetzt, operirt man bei der Gay-Lussac'schen Probe mit constanten Mengen, mit 1 g Silber in der anzuwendenden Menge Legirung. Letzteres Verfahren gewährt grössere Schärfe, weil man in einer gewöhnlichen Bürette mit grossem Durchmesser nicht so genau ablesen kann, als in dem engen Halse einer Pipette von grossem Volum.

Für die Hauptprobe nimmt man eine solche Menge Legirung, dass sie 1 g oder 1—2 Tausendstel mehr reines Silber enthält, was sich nach den Resultaten der Vorprobe leicht berechnen lässt. Zur Ersparung der Rechnung hat Gay-Lussac Tabellen mitgetheilt, aus denen bei ungefähr bekanntem Silbergehalte die zu nehmende Probemenge zu ersehen ist.

Enthielt die Substanz nach der Vorprobe z. B. 920 Tausendtheile Silber, so würden für die Hauptprobe $1000 : 920 = x : 1000$; $x = 1.087$ g Legirung abzuwägen sein, welche 1 g Silber enthalten. Da es aus angeführten Gründen (S. 336) besser ist, das Ende der Hauptprobe durch Zehntkochsalz-, als durch Zehntsilberlösung herbeizuführen, so wägt man einige Tausendtheile, etwa 1—2, von der Legirung mehr ab, in vorliegendem Falle z. B. 1.089 g, wenn die Kochsalzlösung aus diesem Grunde nicht auch schon etwas schwächer hergestellt ist (S. 337).

Das Abwägen der richtig genommenen (S. 14) und gehörig vorbereiteten Probe (S. 16) geschieht auf einer sehr empfindlichen Wage (S. 126) unter den früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln (S. 125), namentlich unter Umschalen.

1) B. u. h. Ztg. 1876, S. 334. 2) Fresenius' quant. Analyse, 6. Aufl., S. 302. Mohr, Titrirmethoden.

Auflösen der Probe.

4) Auflösen des Probirgutes. Die abgewogene Probesubstanz thut man in ein numerirtes cylindrisches Schüttelglas (Taf. VIII, Fig. 156) von 170—200 ccm Inhalt (von etwa 10—15 cm Höhe und 5—$5^1/_2$ cm Weite) mit kurzem Halse und gut eingeschliffenem kugelförmigem und mit einer Nummer versehenem Glasstöpsel, der sich nach unten stark zuspitzt, fügt aus einer Pipette 6—7 ccm reine chlorfreie Salpetersäure von 30° B. (1.26 spec. Gew.) hinzu und bringt bei etwa 100° C. im Wasserbade oder auf einem Sandbade die Legirung zur Lösung, wobei man nöthigenfalls, wenn die Gasentwickelung zu rapide sein sollte, das Glas schief stellt. Sind mehrere Proben zu gleicher Zeit zu lösen, so stellt man dieselben auf einen Träger (Fig. 67) und taucht diesen in heisses Wasser. Nachdem nun zur Austreibung der salpetrigen Säure mittelst eines kleinen Blasebalges mit umgebogener Glasröhre am Kopfe ein gelinder Luftstrom in das Glas geblasen worden oder dieselbe in einen ins Glas gehaltenen Schlauch weggesogen worden, welcher mit einem Aspirator, z. B. dem Finkener'schen (Fig. 8, S. 43) verbunden ist, stellt man die Flasche zur Abkühlung auf eine Holzunterlage und taucht sie, wenn dies nicht an der Luft geschieht, zur rascheren Abkühlung nach einiger Zeit in Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft. Hat die Flasche *h* (Taf. VIII, Fig. 158) letztere angenommen, so wird sie trocken abgewischt und in die auf einem angeschrobenen Schlitten *D* hin und her bewegliche Blechhülse *g* gestellt. Bleibt beim Lösen ein schwarzer Rückstand, so kann derselbe aus Gold oder Schwefelsilber bestehen, in welch' letzterem Falle man etwas concentrirte Salpetersäure hinzufügt und erwärmt, oder Schwefelsäure anwendet.

Fig. 67.



Behufs der Controlprobe bringt man in ganz ähnlicher Weise 1 g chemisch reines Silber in 5 ccm Salpetersäure zur Auflösung.

Titriren.

5) Titriren der silberhaltigen Lösungen. Hierzu wurde früher nur der Gay-Lussac'sche Apparat angewandt, welcher neuerdings vielfach durch den Sire'schen ersetzt ist.

Gay-Lussac's Apparat.

a) Gay-Lussac'scher Apparat (Taf. VIII, Fig. 158—160). Das mit einer Kapsel *a* lose überstülpte und mit einer Luftzuführungsröhre *n* versehene gläserne Standgefäss *A* von etwa 40—45 cm Höhe und 25—30 cm Weite oder grösser, wohl mit einer Scala äusserlich versehen, enthält die Normalkochsalzlösung. Behufs Füllung der 100 ccm enthaltenden Pipette *B* öffnet man, indem man die Spitze *k* derselben mit dem Finger schliesst, die in silbernen Röhren befindlichen Hähne *c* und *d*, sowie den Lufthahn *e*, welcher die in der Pipette enthaltene Luft seitlich nach aussen entlässt, während sich erstere füllt. Damit kein Schaum in derselben entsteht, lässt man das Ende der silbernen Röhre etwas in die Pipette und nach deren Wand hin gezogen einragen (Taf. VIII, Fig. 160 bei *y*), wo dann der Strahl am Glase niederläuft.

Sobald die mittelst des an der Wand befestigten Stativs *C* festgehaltene Pipette sich bis etwas über die Marke *b* gefüllt hat, verschliesst man die Hähne *d* und *e* und nimmt den Finger bei *k* weg, wo dann keine Flüssigkeit ausläuft. Jetzt lässt man durch ganz allmähliches

Oeffnen einer durch die Schraube *f* verschliessbaren kleinen Oeffnung Luft über die Kochsalzlösung in der Pipette, bis der dadurch sinkende Flüssigkeitsspiegel mit dem tiefsten Punkte der Krümmung sich genau an der Marke *b* befindet, worauf man *f* rasch schliesst. Dabei liegt die Spitze *k* der Pipette an dem Schwämmchen *w* des auf dem mit Fett bestrichenen Schlitten *D* vorgezogenen Wischers an, welcher in einem Blechgefässe *E* zur Aufnahme abtröpfelnder Flüssigkeit steht. Wenn der Flüssigkeitsspiegel bis zur Marke gesunken ist, schiebt man das in dem Blechgehäuse *g* befindliche offene Probeglas sofort unter *k* (Taf. VIII, Fig. 158), ohne dass die Pipette den Glashals berührt, öffnet den Lufthahn *e* (an dem Apparate fehlt zuweilen der Lufthahn *e* ganz und es muss dann *f* seine Function vertreten) momentan ganz und lässt die 100 ccm Kochsalzlösung aus der Pipette in einem Strahle in das Glasgefäss *h* laufen. Nach dem Aufhören des Strahles schiebt man das Glas zurück, ohne abzuwarten, ob später noch ein Tropfen fällt.

Die Pipette *B*, welche mittelst der Zwinge *p* gehalten wird und an deren Stäben *q* in den horizontalen Armen *r* des Stativs *C* hin- und hergeschoben werden kann, muss vollständig rein und vorher mit Normallösung ausgewaschen sein. Netzt sie sich nicht überall gleichmässig, indem sich vielleicht zum Schmieren der Hähne verwandtes Fett (Gemisch von Wachs und Unschlitt) herabgezogen hat, so muss sie auf die S. 118 angegebene Weise gereinigt werden.

Modificirter Gay-Lussac'scher Apparat.

In ganz ähnlicher Weise manipulirt man mit folgendem, dem Gay-Lussac'schen Apparate ähnlichen, nur einfacheren, leichter und billiger herzustellenden Apparate (Taf. VIII, Fig. 161; die Buchstaben haben dieselbe Bedeutung, wie in Fig. 158). Statt des Tubulus *m* am Boden der Flasche *A* (Fig. 158) ist ein Schwefelsäureballon *A* (Fig. 161) mit Kautschukpfropfen zu verwenden, welcher ein Wasserventil *a* und eine heberförmige Abflussröhre *n* enthält. Die silbernen Röhren *F* und theilweise auch *G* und die Hähne *c* und *d* (Fig. 158) sind zum Theil resp. durch solche aus Kautschuk und Quetschhähne *d* (Fig. 161, 161a) ersetzt, dagegen bewegen sich die Hähne *f* und *e* in Silber oder Messing.

Wie Fig. 160a zeigt, wird die Röhre *i* mittelst Kautschukrohres *k* und Quetschhahnes *d* mit einem kurzen Stück Glasrohr *w* verbunden, dessen ausgezogenes enges gekrümmtes Ende *y* in die Pipette *B* hineinragt und den Flüssigkeitsstrahl gegen deren Wand entlässt. *e* weiter Lufthahn und *f* enger Lufthahn in Silber- oder Messingfassung.

Um die Kochsalzlösung im Standgefässe *A* (Fig. 158, 161) auf der Normaltemperatur von 15° C. zu erhalten, wendet man als solches wohl eine dreihalsige Flasche an; durch die eine Oeffnung geht die Heberröhre *n* bis auf deren Boden; in der zweiten Röhre steckt ein Thermometer und in der dritten ein Wasserverschluss *a* (Fig. 161). Die Flasche ist in einem grösseren Wasserbehälter festgestellt, in welchen man je nach Erforderniss durch Hähne wärmeres oder kälteres Wasser ab- und zulassen und so eine Temperatur von 15° erhalten kann.

Sire's Apparat.

b) Sire's Apparat[1] (Fig. 68, S. 343) hat bei Umgehung aller Metallhähne den Vorzug, dass sich die Füllung der Bürette von selbst regelt.

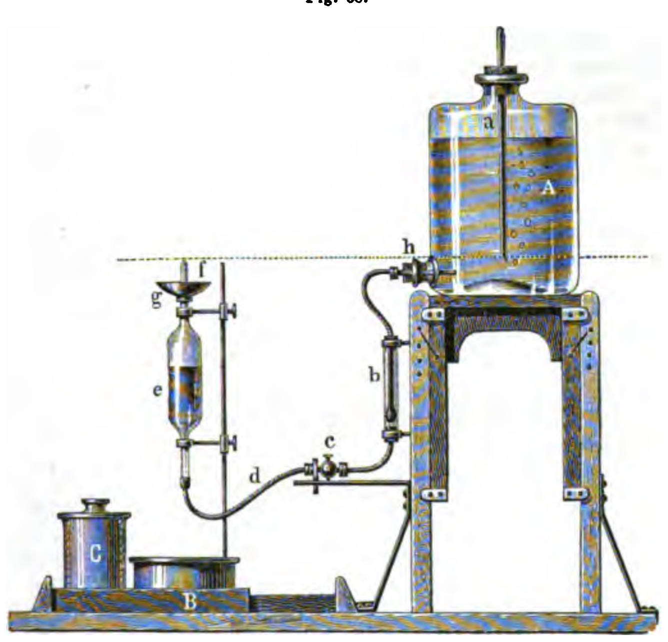
---

1) B. u. h. Ztg. 1873, S. 189. Fresen. Ztschr. 13, 307.

Man stellt die Flasche mit der Silberlösung in die Blechhülse *C* auf dem Holzschlitten *B*, öffnet den Glashahn *c* (der auch ein einen Gummischlauch umschliessender Quetschhahn (S. 115) sein kann), worauf unter Luftzutritt durch die Röhre *a* die Normalkochsalzlösung aus dem Gefässe *A* durch das Rohr *h*, die Thermometerröhre *b* (welche auch fehlen



Fig. 68.



kann, wenn man Controlproben wegen Einflusses der Temperatur anstellt und wo dann *h* mit *e* unmittelbar durch einen mit Quetschhahn versehenen Gummischlauch verbunden ist) und den Gummischlauch *d* von unten in die Bürette *e* eintritt und in derselben aufsteigt. Sobald die ersten Tropfen der Lösung aus der Spitze *f* in die Schale *g* überfliessen, enthält die Pipette *e* 100 ccm Flüssigkeit. Man schliesst alsdann den Hahn *c*, legt den Zeigefinger der linken Hand auf die Pipettenmündung *f*, streift das Kautschukrohr *d* vom unteren Ende der Pipette ab, schiebt auf dem Schlitten *B* die Hülse *C* unter die Ausflussöffnung der Pipette, entfernt den Zeigefinger von *f*, lässt die 100 ccm Kochsalzlösung in die Silberlösung abfliessen, ohne dass die Pipette den Flaschenhals berührt, schiebt den Schlitten zurück, nimmt das Glas aus der Hülse *C*, setzt den mit destillirtem Wasser benetzten, numerirten Stöpsel (Taf. VIII, Fig. 156) auf und schüttelt, wie bei Anwendung des Gay-Lussac'schen Apparates, die trübe Flüssigkeit, indem man den Zeigefinger über den Stöpsel legt, in kurzen Stössen kräftig gegen den oberen platten Glasrand unter dem Halse, damit sich das Chlorsilber rasch zusammenballt und die Flüssigkeit darüber sich völlig klärt. Dies wird befördert, wenn die Wölbung des

Klarschütteln.

Glases unter dem Halse möglichst flach ist, wo dann das Chlorsilber fester dagegen schlägt. Zur Abhaltung des Lichtes thut man das Glas wohl in eine Blechbüchse und schüttelt sie; bei rascher Ausführung der Probe ist aber diese Vorsichtsmaassregel kaum nöthig.

Schüttelapparate.

Sind mehrere Proben auf einmal anzustellen, so bedient man sich eines Schüttelapparates von Gay-Lussac oder Mulder.

Bei Mulder's Apparat (Taf. VIII, Fig. 163, 164) ist auf einem nach oben zugespitzten 0.2 m hohen, auf einem Tische befestigten Holzblock *a* ein 1 m langes und 0.15 m breites Brett *b* im Mittelpunkte durch ein Charnier *c* schaukelartig beweglich gemacht. An dem einen Ende des Brettes befindet sich eine Handhabe *d*, auf dem anderen schraubt man zu beiden Seiten quer über das Brett je einen hölzernen Kasten fest. Jeder der beiden Kästen nimmt in 6 mit Tuch ausgefütterten Fächern 6 Flaschen auf. Nachdem letztere eingesetzt, spannt man einen dicken, schwarzen, oben mit einem Streifen von vulkanisirtem Kautschuk versehenen Tuchlappen über dem Kasten aus und befestigt letzteren mittelst Schrauben, um ein Abspringen der Stöpsel zu vermeiden, oder man setzt auf die Kästen *e* ausgefütterte Holzdeckel *f* mit Leitstäben *h* in Leitungen des Kastens, welche erstere dann durch Schrauben festgeklemmt werden. Der Apparat erhält mit der Hand bei *d* eine kräftige stossweise Bewegung, worauf sich die Flüssigkeit in den Gläsern alsbald klärt. Unter den Kästen befindet sich auf dem Tische *k* eine Feder.

Der Gay-Lussac'sche Schüttelapparat (Taf. VIII, Fig. 162) von Blech enthält an einer Handhabe *a* 10 cylindrische Fächer *b*, hängt an einer Schwungfeder *c* und wird durch Anfassen mit beiden Händen bei *a* heftig auf- und niederbewegt. Man befördert wohl die Bewegung durch eine gewundene Schwungfeder *d*, welche am Boden und am Schüttelapparate befestigt ist. Eine kräftigere, mehr stossweise Wirkung wird erzielt, wenn man die Spiralfeder *d* weglässt, den Theil *b* an entgegengesetzten Seiten mit Handhaben versieht, diese erfasst und stossweise schüttelt. Damit dieses gleichmässig geschieht, dreht man *b* während der Dauer des Schüttelns einmal um 180° und schüttelt dann weiter. Das erstmalige Schütteln dauert etwa 10 Min. bis zum Klarwerden der Flüssigkeit, nach Zufügung von Zehntlösung kürzer. Die Flaschen werden mit Holzkeilen in den Fächern befestigt, auch wohl zum Festhalten der Stöpsel mit einer Kautschukplatte überspannt.

Fertigtitriren.

Nachdem sich die Flüssigkeit über dem Chlorsilber völlig geklärt hat, beendigt man sowohl bei der Control-, als bei den Hauptproben, welch' erstere man den letzteren vorangehen lässt, das Titriren mit Zehntlösungen.

a) Fertigtitriren der Controlprobe (S. 337). Da man die Normalkochsalzlösung absichtlich etwas zu schwach gelassen hat (S. 339), so bedarf es, wenn die Temperatur derselben von der Normaltemperatur nicht wesentlich abweicht, zur vollständigen Ausfällung des in Lösung gebrachten 1 g chemisch reinen Silbers eines Zusatzes von Zehntkochsalzlösung und zwar fügt man — nachdem durch passendes Schwenken der Flüssigkeit an den Wänden des Probeglases und am Stöpsel anhaftende Chlorsilbertheilchen niedergespült sind und der abgenommene

Stöpsel an seiner schmalsten Stelle in eine Zwinge *b* (Taf. VIII, Fig. 155) geschoben ist — zunächst mittelst einer bis an die Marke *a* (Taf. VIII, Fig. 157) 1 ccm fassenden und in einem Korke in dem Zehntkochsalzlösungsglase befindlichen Pipette *b* 1 ccm Zehntlösung zur Silberlösung, indem man die Pipettenspitze innen an den Hals des Glases anlegt. War noch Silber vorhanden, so entsteht auf der Oberfläche der gegen nicht directes Sonnenlicht betrachteten Flüssigkeit eine schwache milchige Trübung, bei gelindem Umschwenken als weisse Wolke sichtbar. In solchem Falle schüttelt man, nachdem der Hals des Glases mit destillirtem Wasser nachgespritzt und der Stöpsel aufgesetzt worden, so lange, bis sich die Flüssigkeit über dem Kochsalze wieder geklärt hat und fügt in vorhinniger Weise so oft jedesmal 1 ccm Zehntkochsalzlösung zu, bis keine Trübung mehr erfolgt. Man rechnet dann das letzte Cubikcentimeter, welches keine Trübung mehr erzeugte, als überschüssig zugesetzt ab und das vorhergehende nur halb an. Waren z. B. 3 ccm Zehntkochsalzlösung im Ganzen zugesetzt, so bringt man nur 1.5 in Anrechnung, d. h. 1000 Silber werden durch 1001.5 Zehntkochsalzlösung bei der derzeitigen Temperatur ausgefällt.

Diese Berechnung gründet sich auf Folgendes. Erzeugte das zweite Cubikcentimeter noch eine Trübung, nicht aber das dritte, so beweist dies, dass nach Fällung von 1 g Silber durch 100 ccm Normallösung noch mindestens $^1/_{1000}$ g Silber in der Flüssigkeit zurückgeblieben ist. Da auch das zweite Cubikcentimeter Zehntlösung noch eine Trübung hervorgebracht hat, nicht aber das dritte, so ergiebt sich, dass höchst wahrscheinlich die Flüssigkeit nicht völlig $^2/_{1000}$ g Silber enthielt und dass man der Wahrheit bis auf $^1/_2$ Tausendstel nahe kommt, wenn man $1^1/_2$ Tausendstel g Silber in der Flüssigkeit annimmt, so dass der wirkliche Feingehalt $1000 + 1.5$ beträgt.

War die Kochsalzlösung ursprünglich zu stark, oder hat dieselbe bei richtiger, etwas zu schwacher Beschaffenheit während des Versuches eine mehrere Grade unter der Normaltemperatur von 15° C. liegende Temperatur, während sie bei 15° C. bereitet war, und ist sie also dichter geworden, so würde es zum Fertigtitriren statt eines Zusatzes von Zehntkochsalz- eines solchen von Zehntsilberlösung bedürfen. Da man dies aus angegebenen Gründen (S. 337) zu vermeiden sucht, so fügt man zu der Lösung von 1 g Silber einige Cubikcentimeter Zehntsilberlösung und beendigt dann den Versuch in vorhinniger Weise mit Zehntkochsalzlösung. Fügte man z. B. zur Lösung von 1 g (1000 Thln.) Silber 3 ccm Zehntsilberlösung und verbrauchte zur Hervorbringung des Reactionsendes nach Abrechnung des letzten ganzen und des vorhergehenden halben Zehntels 4 ccm Zehntkochsalzlösung, so entsprechen 1003 Silber 1004 verbrauchter Salzlösung.

Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, kommt man am einfachsten zum Ziele, wenn man die Normallösung um $1-1^1/_2$ Tausendtheile zu schwach macht, um gerade 1000 Silber zu fällen, und den Versuch bei einer von der Normaltemperatur nicht viel abweichenden Temperatur ausführt.

Durch nochmalige Wiederholung der Controlprobe mit einer neuen Menge (1 g) Silber überzeugt man sich nöthigenfalls von der Richtigkeit des beim ersten Versuche gefundenen Titers der Normallösung.

Das in der Glasröhre *i* (Taf. VIII, Fig. 158, 161) eingeschlossene Thermometer dient zur Bestimmung der Temperatur der Normalkochsalzlösung, um nach derselben den Coëfficienten aus Tabellen (S. 337) zu ersehen, welcher zu- oder abgerechnet werden muss. Wird eine Controlprobe gemacht, so ist dies nicht nöthig, wie bereits bemerkt.

b) Fertigtitriren der Hauptproben. Sofort nach Beendigung der Controlprobe, also unter möglichst gleichen Verhältnissen hinsichtlich der Temperatur der Probelösung und der Probeflaschen, nimmt man die Hauptproben in Angriff, lässt zunächst in dieselben der Reihe nach 100 ccm Normalkochsalzlösung aus der Pipette *B* (Fig. 158) einlaufen, stellt die Gläser zur Abhaltung des Lichtes der Nummernfolge nach in Vertiefungen *a* (Taf. VIII, Fig. 155) eines Schrankes *A*, setzt die Stöpsel auf, schüttelt klar, schwenkt anhaftende Chlorsilbertheilchen von den Wänden und dem Stöpsel los, nimmt die Stöpsel ab, setzt die Gläser in die Vertiefungen des Schrankes, schiebt die zugehörigen Stöpsel in die entsprechenden Zwingen *b* an dem Brette *c* ein, fügt zu jeder Probe 1 ccm Zehntkochsalzlösung, schüttelt bei aufgesetztem Stöpsel klar und verfährt sonst, wie bei der Controlprobe, bis das letztzugesetzte Cubikcentimeter keine Trübung mehr giebt. Man rechnet dieses dann ebenfalls gar nicht und das vorhergehende halb. Zum Notiren der gebrauchten Cubikcentimeter Zehntlösung durch Kreidestriche dient eine schwarze Tafel *d*, deren Abtheilungen den Löchern *a* entsprechen. Die fertig titrirten Proben stellt man der Reihenfolge nach auf das Brett *c*.

Statt einer nur 1 ccm haltenden Pipette (Taf. VIII, Fig. 157) wendet man wohl eine solche mit zwei einzelnen Cubikcentimetern Inhalt an und versieht dann mittelst derselben sogleich zwei Proben mit je 1 ccm.

Wie bereits (S. 340) bemerkt, hat man von der Probesubstanz selbst bei richtiger, etwas zu schwacher Normalkochsalzlösung soviel abgewogen, dass sie 1—2 Tausendtheile mehr, als 1 g chemisch reines Silber enthält, damit das Titriren mit Zehntkochsalzlösung beendigt wird.

Sollte, etwa infolge einer ungenauen Vorprobe, ein Zusatz von Zehntsilber- statt Zehntkochsalzlösung erforderlich sein, so fügt man einige Cubikcentimeter von ersterer zur Silberlösung, titrirt mit Zehntkochsalzlösung fertig und bringt die hinzugefügten Cubikcentimeter Zehntsilberlösung wieder in Abzug, insofern man nicht überall vorzieht, eine neue etwas grössere Probemenge mit grösserem Silbergehalte einzuwägen.

Damit sich die Fehler wegen Löslichkeit des Chlorsilbers eliminiren, muss bei Control- und Hauptprobe die Beendigung des Titrirens gleichmässig geschehen (S. 337), entweder bei beiden mit Zehntkochsalz- oder bei beiden mit Zehntsilberlösung, am besten mit ersterer. Sonstige Fehler, welche aber bei Wiederholung der Probe leicht gefunden werden, können entstehen, wenn die Normallösung aus der Pipette nicht in einem Strahle oder sonst unvollständig ausfliesst, wenn sich letztere nicht immer gleichmässig benetzt (S. 342), wenn man am Theilstriche der Pipette nicht genau abliest oder wenn Luftbläschen in derselben bleiben. Da bei aller Aufmerksamkeit nicht zu vermeiden ist, dass

der nach dem Ausfliessen der Normallösung aus der Pipette in deren Spitze zurückbleibende Tropfen bald grösser, bald kleiner ausfällt, so werden hieraus geringe Differenzen entstehen, deren Einfluss dadurch umgangen wird, dass man den Feingehalt nur nach ganzen Tausendtheilen angiebt.

Berechnung der Probe.

6) Berechnung der Probe. Ein Brandsilber enthalte nach der Vorprobe (Abtreibeprobe) 993 und incl. des Kapellenzuges 996 Tausendstel Silber, so würde man zur Gay-Lussac'schen Hauptprobe 1004 mg Brandsilber einwägen müssen, in welchen gerade 1 g chemisch reines Silber ist (1000 : 996 = x : 1000, x = 1004). Man verbrauche nun zur völligen Ausfällung des Silbers 100 ccm Normalkochsalzlösung (= 1000 ccm Zehntkochsalzlösung) aus der Hauptpipette und 3 ccm Zehntkochsalzlösung aus der kleinen Pipette, bis das letzte Cubikcentimeter keine Trübung mehr giebt — so sind zur Fällung des Silbers in 1004 mg Legirung, da man das letzte Cubikcentimeter gar nicht und das vorhergehende nur halb rechnet, 1001.5 ccm Zehntkochsalzlösung, von welchen jedes 1 mg Silber entspricht, verbraucht.

Ergiebt sich nun, dass bei der Controlprobe zur Ausfällung von 1 g chemisch reinem Silber 1000.5 ccm Zehntkochsalzlösung erforderlich waren, so müssen zunächst von den bei der Hauptprobe gefundenen 1001.5 ccm Zehntkochsalzlösung 0.5 ccm abgezogen werden (so dass man also nur 1001 ccm zur Rechnung bringt), weil diese 0.5 ccm auch bei der Hauptprobe zuviel zugesetzt sind, um gerade 1000 mg Silber zu fällen. Nach der Proportion 1004 : 1001 = 1000 : x = 997 hält sonach das Brandsilber 997 Tausendstel Feinsilber. Usancemässig giebt man immer nur ganze Tausendtheile (Millièmes) an. Sollte man zum Fertigtitriren der Hauptprobe Zehntsilberlösung nöthig haben, so wägt man am besten gleich eine neue grössere Probe (z. B. 1006 mg) Legirung ein. In der Berliner Münze fügt man zur Silberlösung immer noch $1^1/_2$ ccm Zehntsilberlösung, um mit Zehntkochsalzlösung fertig titriren zu können. Beim Titriren lässt man von letzterer stets nur $^1/_2$ ccm hinzu und taxirt dann nach dem Grade der Trübung den Silbergehalt noch auf $^1/_{10}$ Tausendstel.

Einfluss fremder Beimengungen.

7) Einfluss fremder Metalle. Blei und Zinn im Probirgute erfordern ein Auflösen in Schwefelsäure, wo dann die gebildeten schwefelsauren Salze derselben vom Kochsalze nicht zersetzt werden; immer aber klärt sich die Flüssigkeit schwerer, als sonst, beim Schütteln. Bei einer geringen Bleimenge kann die Auflösung in Salpetersäure geschehen. — Antimon und Wismuth bedingen einen Zusatz von Weinsteinsäure zur salpetersauren Lösung. — Platin löst sich theilweise mit dem Silber auf und ist unschädlich, desgleichen ein geringer Goldgehalt, welcher ungelöst zurückbleibt. In grösserer Menge, als zu $^1/_6$ vorhanden, bedarf es, damit das Gold kein Silber zurückhält, eines Zusammenschmelzens der Legirung mit reinem Silber (siehe Goldprobe), dessen Menge wieder in Abzug gebracht wird. Quecksilber ist am schädlichsten, indem dasselbe eine vollständige Ausfällung des Silbers verhindert (Chlorsilber ist in salpetersaurem Quecksilberoxyd etwas löslich, desgleichen Jod- und Bromsilber und Quecksilberchlorür)[1]) und

1) B. u. h. Ztg. 1870, S. 303.

einen Zusatz von essigsaurem Natron (0.5 g auf 5 Tausendstel Quecksilber) und Essigsäure erfordert, weil Chlorsilber in essigsaurem Quecksilberoxyd unlöslich ist. Debray[1]) erhitzt die quecksilberhaltige Probe in einem kleinen Graphittiegel im Muffelofen etwa 1/4 St. lang, bis das Silber unter Verflüchtigung des Quecksilbers zu einem glatten König geschmolzen ist, welcher in gewöhnlicher Weise in Salpetersäure gelöst wird. Die Anwesenheit eines anderen flüchtigen Metalles, wie Zink, verhindert die Reaction nicht. Dieses Debray'sche Verfahren hat Vorzüge vor dem Levol'schen. Mascazzini[2]) hat das Verfahren für Zinn, Zink, Blei, Antimon und Gold enthaltendes Silber dahin modificirt, dass man mit möglichst wenig Salpetersäure bis zum Aufhören der rothen Dämpfe digerirt, dann mit Schwefelsäure so lange kocht, bis sich das Gold mit charakteristisch gelber Farbe in compacter Form am Boden absetzt. Nach erfolgter Abkühlung wird vorsichtig destillirtes Wasser zugesetzt und dann wie gewöhnlich mit Kochsalz gefällt.

Theorie. **133. Volhard's Rhodanprobe.**[3]) Diese Probe beruht auf der Fällbarkeit des Silbers aus saurer salpetersaurer Lösung durch Rhodankalium oder Rhodanammonium in Gestalt eines weissen käsigen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlages. Nach v. Jüptner giebt 1 Thl. Silber auf 1 500 000 Thle. Wasser an der Einflussstelle des Rhodansalzes noch eine deutliche Trübung zu erkennen (auch bei Gegenwart von 5 ccm kalt gesättigter Eisenalaunlösung oder 0.8 g reinem Kupfer) und steht in dieser Beziehung die Probe mit der Gay-Lussac'schen gleich. Zur Erkennung des Reactionsendes bedient man sich statt des Klarschüttelns des Zusatzes einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenalaun. Sobald alles Silber gefällt ist, färbt sich die Flüssigkeit durch Bildung von Eisenrhodanid roth, und es zeigt die bleibende Röthung die Endreaction an. Da diese Reaction eine sehr empfindliche (als äusserste Grenze der Sichtbarkeit der Färbung ergab sich nach Volhard und v. Jüptner bei Anwendung von 200 ccm Flüssigkeit, 5 ccm kalt gesättigter Eisenalaunlösung und 10 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. 0.015 mg Rhodanammonium) und, wie bemerkt, das Rhodansilber ebenso unlöslich ist, als Chlorsilber, so hat Vorzüge. die Probe dieselbe Genauigkeit, wie die Gay-Lussac'sche[4]), aber die Vorzüge vor derselben, dass es bei Anwendung einer gewöhnlichen Bürette keiner Vorprobe bedarf und die Probe sich in kürzerer Zeit ausführen lässt, selbst in kürzerer als die Feuerprobe. Ausserdem gestattet sie die gleichzeitige Bestimmung eines Goldgehaltes[5]) und giebt bei einiger Uebung auf 1/2 Tausendtheile genaue Resultate. Wo fortwährend eine grosse Anzahl von Proben gemacht werden muss, wie in Münzen, zieht man meist die Gay-Lussac'sche Probe vor, zumal ein weniger Geübter eine weisse Trübung leichter gewahren wird als eine sich immer gleichbleibende Färbung; man kann jedoch auch die

1) Dingl. 196, 520. 524. 2) Oest. Zeitschr. 1857, Nr. 5. Polyt. Centr. 1857, S. 536. 3) Volhard, die Silbertitrirung mit Rhodanammonium u. s. w. Leipzig, 1878. Dingl. 214, 399. B. u. h. Ztg. 1875, S. 83; 1876, S. 333 (Lindemann); 1880, S. 124. Freson. Ztschr. 13, 171; 16, 352, 361 (Lindemann); 16, 1 (Brügelmann); 1878, S. 482. Journ. f. pr. Chem. (2) 15, 191. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8, 12 (Falk). Oest. Ztschr. 1880, Nr. 3 u. 4 (v. Jüptner). 4) Vergleichende Versuche mit der Gay-Lussac'schen und Volhard'schen Probe in B. u. h. Ztg. 1876, S. 334. Oest. Ztschr. 1880, S. 35. 5) B. u. h. Ztg. 1876, S. 333.

Volhard'sche Probe statt mit einer Bürette mit denselben Apparaten ausführen, wie die Gay-Lussac'sche.

Zur Vermeidung von Fehlerquellen muss das Titriren mit kalter Silberlösung ausgeführt werden, weil Salpetersäure in der Wärme Rhodanwasserstoffsäure zersetzt. Ferner müssen salpetrige Säure, Quecksilber und Palladium abwesend sein.

Salpetrige Säure, durch Kochen zu entfernen, zersetzt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Rhodanwasserstoffsäure. Zweckmässig wird eine grössere Menge der zum Lösen zu verwendenden Salpetersäure ausgekocht, dann unter Lichtabschluss aufbewahrt, indem sich Salpetersäure am Lichte theilweise zersetzt und salpetrige Säure giebt. — Ein geringer Chlorgehalt ist nicht hinderlich, wohl aber ein grösserer, welcher ein Nachbleichen der röthlichen Färbung herbeiführt. Ein Chlorgehalt, leichter im Rhodankalium, als im Rhodanammonium vorkommend, kann durch Umkrystallisiren der Salze entfernt werden. — Quecksilber wird durch Rhodansalze gefällt und ist aus der Legirung durch Erhitzen wegzurauchen. — Palladium wird ebenfalls durch Rhodansalze gefällt, kommt aber selten vor. — Nickel und Kobalt bringen eigenthümliche, bei einiger Uebung jedoch von der Silberreaction leicht zu unterscheidende Färbungen hervor, ohne Einfluss auf das Proberesultat. Ein grösserer Kupfergehalt, bei welchem die röthliche Eisenrhodanidfärbung undeutlich hervortritt, bedingt die unten anzugebenden Modificationen des Verfahrens. — Geringe Bleimengen, z. B. in Blicksilbern, beeinträchtigen die Genauigkeit nicht und werden durch das Eisenoxydsulfat ausgefällt. — Platin und Gold, von welchen letzteres aus seiner Lösung in Königswasser gefällt wird, können in salpetersaurer Lösung nicht vorhanden sein. — Die Intensität der Färbung des Eisenrhodanids wird durch einen Ueberschuss des Eisensalzes gesteigert, weshalb ein bedeutender Ueberschuss des letzteren, aber immer in annähernd gleicher Menge, angewandt werden muss, z. B. auf 200 ccm Flüssigkeit 5 ccm kalt gesättigte Eisenalaun- oder ebensoviel Eisenoxydsulfatlösung, welche in 10 Thln. Wasser 1 Thl. Salz enthält. Eisenchlorid lässt sich nicht anwenden, weil dasselbe das Silber ausfällt.

Titerstellung.

1) Verfahren mit der gewöhnlichen Bürette. Zur Herstellung der Rhodansalzlösung löst man etwa 8 g Rhodanammonium (die hygroskopische Eigenschaft desselben gestattet nicht ein genaues Abwägen) in 1 l Wasser und stellt deren Wirkungswerth auf gewogene Mengen reinen Silbers derart fest, dass man 10 g reines Silber in 50 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. löst, die salpetrige Säure durch Verdampfen verjagt und die Lösung auf 1 l verdünnt, wo dann 100 ccm derselben 1 g oder 1 ccm 0.01 g Silber entsprechen. 10 ccm dieser Silberlösung werden in einem Kolben von 200—250 ccm Inhalt mit 150—200 ccm Wasser verdünnt, mit 5 ccm Eisenoxydsulfat- oder Eisenammoniakalaunlösung (1 Salz in 10 Wasser oder mit etwa 50 g Eisenoxyd im l) versetzt und unter fortwährendem Schwenken des Kolbens oder Rühren bei einem angewandten Becherglase die Lösung von Rhodanammonium aus einer in $^1/_{10}$ ccm eingetheilten 50 oder 100 ccm-Bürette einfliessen gelassen. Es entsteht dann bei Zulassung

eines jeden Tropfens eine blutrothe Färbung, welche unter Hervortreten einer weissen Trübung von Rhodansilber so lange immer wieder verschwindet, als noch gelöstes Silber vorhanden. Nachdem dasselbe vollständig ausgefällt, erscheint die Flüssigkeit bleibend roth und muss der Zusatz von Rhodanlösung zuletzt so vorsichtig geschehen, dass nur eine schwache Röthung bleibt. Nachdem durch nochmaligen Versuch die Richtigkeit der Titerstellung constatirt ist, verdünnt man die Rhodansalzlösung so weit, dass 1 ccm davon 0.01 g Silber ausfällt und lässt sich die dazu erforderliche Wassermenge leicht berechnen. Wurden z. B. zur Fällung des Silbers (0.1 g) aus 10 ccm der Silberlösung 7.5 ccm Rhodanlösung verbraucht, so verdünnt man 750 ccm davon auf 1 l, welche dann 10 g Silber ausfällen, also 1 ccm 0.01 g Silber.

Der Gehalt der so hergestellten Flüssigkeit wird dann durch einen neuen Versuch controlirt, resp. corrigirt.

Zur genaueren Ermittelung des Reactionsendes bedient man sich wohl einer Zehntrhodansalz- und Zehntsilberlösung in in $^1/_{10}$ ccm getheilten 25 ccm-Büretten, indem man bis zum Eintritt einer bleibenden Röthung erstere zufliessen lässt, dann letztere bis zum Verschwinden der Färbung und nun wieder Zehntrhodansalz zutröpfelt bis zum Wiedereintritt der Rothfärbung. Im Uebrigen ist ein solches Zurücktitriren bei einiger Uebung selten nöthig, namentlich wenn man eine ein sehr genaues Ablesen gestattende Bürette mit Erdmann'schem Schwimmer (S. 115) anwendet.

Ausführung der Hauptprobe. Man löst 2 g Legirung (behufs gleichzeitiger Bestimmung eines geringen Goldgehaltes mehr, etwa 10 g) in 10—20 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., verdampft die salpetrige Säure, verdünnt auf 250 ccm, pipettirt 25 ccm davon in einen Kolben, setzt 5 ccm Eisenlösung zu und verfährt, wie oben angegeben, mit dem Zusatz der titrirten Rhodansalzlösung.

Einfluss eines Kupfergehaltes. Ein Kupfergehalt ist bis zu einer gewissen Grenze unschädlich; steigt derselbe aber über 70 Proc., so wird durch die Färbung der Kupferlösung das Reactionsende undeutlich, ohne dass Kupfer gefällt wird. In solchem Falle lässt sich das Verfahren wie folgt modificiren:

a) Man setzt zur Legirung eine gewogene Menge Silber, welche demnächst wieder abgezogen wird, und bringt dadurch den Kupfergehalt unter die schädliche Grenze.

b) Man verwendet von der zu untersuchenden Legirung weniger, als das oben angegebene Maximalgewicht des Kupfers, etwa nur 0.5 g.[1])

c) Man fügt ohne Rücksicht auf das Kupfer soviel Rhodansalzlösung hinzu, bis die Flüssigkeit stark roth gefärbt ist, lässt das Rhodansilber gut absetzen, saugt mit der Pipette die über demselben stehende kupferreiche Flüssigkeit weg und erwärmt den Niederschlag mit concentrirter Schwefelsäure, wobei sich unter Aufschäumen und Entwickelung von Cyanwasserstoff- und schwefliger Säure das Rhodansilber zersetzt und schwarzes metallisches Silber sich zu Klumpen ballt, welche man in Salpetersäure löst. Die Flüssigkeit wird noch bis zum völligen Austritt von salpetriger Säure und bis sie farblos geworden,

1) Oest. Ztschr. 1880 S. 34 (v. Jüptner).

erhitzt und in gewöhnlicher Weise mit Rhodansalz titrirt. Die Resultate fallen etwas zu hoch aus, da durch die zugesetzte Schwefelsäure die Empfindlichkeit der Endreaction vermindert wird. Durch vorherige Ausfällung der Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt lässt sich zwar dieser Uebelstand beseitigen, aber die Probe wird dann zu complicirt.

Beispiel.

Unterharzer güldisches Blicksilber.[1]) Behufs Titerstellung der Rhodankaliumlösung löst man 10 g reines Silber in 50 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. unter Verdampfen der salpetrigen Säure, verdünnt auf 1 l, entnimmt 50 ccm, verdünnt mit dem 3—4fachen Vol. Wasser, fügt 5 ccm Eisenoxydsulfatlösung (1 : 10) hinzu und stellt den Titer der Rhodankaliumlösung (welcher sich leicht $1^1/_2$ Jahre gut hält) so, dass annähernd 50 ccm derselben verbraucht werden. Bei weniger Verbrauch berechnet man die Wassermenge, welche hinzugefügt werden muss, um die gewünschte Verdünnung zu erzielen. Es entsprechen z. B. 100 ccm Rhodansalzlösung 0.99356 g Silber. — Von den Blicksilbergranalien mit 0.23—0.30 Proc. Au löst man 10 g in einem 200—250 ccm fassenden Digerirkolben mit 50 ccm reiner Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., erhitzt auf dem Sandbade, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, verdünnt mit destillirtem Wasser, lässt das ausgeschiedene Gold sich absetzen, decantirt die Silberlösung vorsichtig in eine Literflasche, digerirt das Gold noch einige Male mit Salpetersäure, wäscht zuletzt unter Decantiren mit destillirtem Wasser so lange aus, bis der Literkolben fast bis zur Marke voll und das Waschwasser silberfrei ist, füllt den Kolben bis zum Rande mit Wasser, kippt denselben mit einer flachen Porzellanschale bedeckt rasch um, zieht nach dem Ansammeln des Goldes in derselben den Kolben seitwärts ab, giesst das Wasser vorsichtig aus der Schale, trocknet, erhitzt über der Spiritusflamme, lässt im Exsiccator erkalten und wägt das Gold bis auf 0.0002 g aus. Sodann verdünnt man die Silberlösung genau auf 1 l und behandelt mittelst Pipette entnommene 50 ccm in obiger Weise mit Rhodanlösung.

Verfahren.

2) Verfahren mit Gay-Lussac'schen Apparaten (Pipettenprobe). Dasselbe erfordert, wie das Gay-Lussac'sche (S. 340), ein Einwägen der Legirung auf 1000 Thle. Feinsilber auf Grund einer Vorprobe, die Anwendung einer Pipette und eine Correction wegen der Temperatur. Da man mit der Pipette genauer misst, als mit der Bürette, so ist dieses Verfahren genauer, als das vorige, aber auch umständlicher. Zur Titerstellung der Normal-Rhodansalzlösung wägt man 1 g Silber ein, welches von 100 ccm der Lösung gefällt werden muss, ohne dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit getrübt erscheint. Von dieser Normallösung pipettirt man 100 ccm ab, verdünnt sie auf 1 l und erhält dadurch Zehntelrhodansalzlösung. Die Vorprobe wird mittelst Cupellation oder der Volhard'schen Bürettenprobe gemacht, danach die Menge der Probelegirung eingewogen, diese in einer $^1/_2$ l-Flasche aufgelöst, verdünnt, mit 5 ccm Eisenoxydsulfatlösung versetzt, aus der Pipette 100 ccm Normallösung hinzugelassen, umgeschüttelt und mit Zehntlösung fertig titrirt, bis eine schwache lichtbräunliche Färbung bleibt. Da der Wirkungswerth der Rhodan-

1) B. u. h. Ztg. 1876, S. 333.

salzlösung derselbe ist, wie bei der Kochsalzlösung, so kann in beiden Fällen eine gleiche Berechnung des Feingehaltes nach den Gay-Lussac'schen Tabellen stattfinden.

Rückstände von der Probe.

Zur Wiedergewinnung des Silbers aus den Rückständen von der Volhard'schen Probe[1]), welche neben Silber Quecksilber, ungelöst gebliebenes Gold und Platinmetalle, sowie Oxyde von Zinn und Antimon enthalten können, kocht man die Rückstände in einem geräumigen Becherglase mit 3—5 Vol. Salzsäure unter tropfenweisem Zusatze von Salpetersäure, bis die anfangs entstehende rothe Färbung in eine grüne, von Kupferchlorid herrührend, übergegangen ist. Das abgeschiedene Chlorsilber wird auf elektrolytischem Wege oder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure reducirt. Vorhandenes Gold geht bis auf 0.05 Proc. vom Rhodansilber in Lösung. Die Zersetzung des letzteren durch blosses Erhitzen oder Erhitzen mit Salpeter und Soda gelingt nicht vollständig, indem Schwefelsilber zurückbleibt. Wirksamer ist ein Zusammenschmelzen mit Mennige oder Bleioxyd, wo dann aber immer ein Verlust bis zu 4 Proc. vom ursprünglich vorhandenen Silber entsteht. — Man kann auch den Rückstand mit Salpetersäure unter Kochsalzzusatz behandeln, bis die rothe Farbe in eine grüne übergeht, und dann das Chlorsilber reduciren, wobei etwa 0.05 Proc. des Goldes vom Rhodansilber zurückbleiben.

B. Gewichtsanalytische Proben.

Verfahren.

134. Ostindische Münzprobe.[2]) Infolge der durch das heisse Klima begünstigten Verdunstung der Kochsalzlösung wendet man in ostindischen Münzen nachstehendes Verfahren an: Man löst 1 Probirpfund = 18.825 Grains = 1.22 g Legirung in Salpetersäure, fügt Salzsäure hinzu, wäscht das gefällte Chlorsilber durch Decantiren sorgfältig aus, stülpt den mit Wasser gefüllten Kolben in einen glatten Tiegel um, zieht nach dem Hinabfallen des Chlorsilbers in denselben den Kolben seitwärts rasch ab, decantirt den grössten Theil des Wassers, trocknet anfangs im Wasserbade, dann bei 150—170° C. im Luftbade und wägt das Chlorsilber in warmem Zustande.

Schwierigkeiten.

135. Elektrolytische Probe.[3]) Das Silber kann, wie bereits von Luckow angegeben, sowohl aus ammoniakalischer neutraler, als auch aus Cyankalium- und aus freie Säure enthaltender salpetersaurer Lösung durch den galvanischen Strom leicht gefällt werden, aber dasselbe besitzt grosse Neigung, namentlich bei concentrirter Lösung und starkem Strome, sich schwammig und flockig abzuscheiden, so dass es leicht

Verfahren.

von der Elektrode abfällt. Dieses lässt sich dadurch vermeiden und ein festes Anhaften des Silbers an letzterer herbeiführen, wenn man verdünnte Lösung bei Gegenwart freier Säure und einen schwachen elektrischen Strom anwendet, wobei in ähnlicher Weise wie bei der Nickelprobe (S. 277) verfahren werden kann. Die besten Verhältnisse sind: in 200 ccm der zu zersetzenden Flüssigkeit 0.03—0.04 g Silber

1) Oest. Ztschr. 1880, Nr. 23 (v. Jüptner). 2) Dingl. 203, 97, 203. 3) Ebend. 178, 43. Fresen. Ztschr. 19, 15 (Luckow); 19, 324 (Fresenius u. Bergmann).

und 3—6 g freie Salpetersäure bei einer Entfernung der Elektroden von 1 cm und einer Stromstärke, bei welcher 100—150 ccm Knallgas in der Minute entwickelt werden.

V. GOLD.

136. Allgemeines. Das Gold kommt in der Natur am häufigsten gediegen und dann stets in Begleitung von Silber (0.15—40 Proc.), seltener von Kupfer, Quecksilber, Eisen, Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium u. s. w. vor. Zuweilen findet sich das Gold durch Selen, Tellur, Antimon und Arsen vererzt als Schrifterz[1]), (Ag, Au) Te_2 mit 24.8 Au und 13 Ag; Weisstellur (Au, Ag, Pb) $(Te, Sb)_3$ mit 24.8—29.6 Au, 2.78—14.68 Ag und 2.54—19.50 Pb; Blättererz, $(Pb, Au)_2$ $(S, Te, Sb)_3$ mit 5.9—9.1 Au und 51—63.1 Pb; ferner Goldamalgam Au Hg_3 mit 39.5 Au und $(Au, Ag)_2$ Hg_5 mit 36.6 Au und 5 Ag. Manche andere Erze, z. B. Schwefelkiese (Goldkiese), Kupferkiese, Arsenkiese, Molybdänglanz, Zinkblende u. s. w. enthalten Golderze mehr oder weniger fein eingesprengt und es lässt sich dann meist durch eine Verwaschungsprobe erkennen, ob das Gold gediegen oder vererzt darin vorkommt, was für ihre passende Zugutemachung zu wissen nöthig ist.

Golderze.

Da das Gold, wie bemerkt, meist mit Silber zusammen vorkommt, so scheidet man beim Probiren gold- und silberhaltiger Erze und Producte zunächst silberhaltiges Gold durch eine mechanische Waschprobe oder mittelst Bleies auf trockenem Wege (Ansiedeprobe, Tiegelschmelzprobe) ab und trennt das Gold vom Silber auf nassem Wege (Scheidung durch Salpetersäure, seltener Scheidung durch Königswasser). Sehr geringe Goldgehalte zieht man auch wohl aus Erzen u. s. w. direct auf nassem Wege aus (Plattner's Goldprobe).

Probirmethoden.

Bei der meist ungleichmässigen Vertheilung des metallischen Goldes im Erze muss man häufig zur Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe eine grössere Quantität Probestücke (bis 2500 kg und mehr) nehmen, diese unter Poch- oder Walzwerken bis zur Bohnengrösse zerkleinern, das Zerkleinte gehörig mengen, zu einem Haufen aufstürzen, davon 150—200 kg nehmen, diese weiter zerkleinern, einen Haufen daraus formiren und diesen bis zu etwa 10 kg verjüngen (S. 11). Diese Menge wird feingerieben, durch ein sehr feines Drahtsieb geschlagen (S. 18), Siebgröbe und Siebfeines für sich probirt und daraus der Goldgehalt berechnet (S. 19).

Probenehmen.

Das Gold schmilzt nach älteren Angaben bei 1200° C., nach Becquerell bei 1037°, nach Violle bei 1035°, nach Schertel bei 1075° C.

1) Untersuchung von Blättertellur und Schrifterz, in Wöhler's Mineralchemie 1865, S. 107.

I. Abschnitt.

Goldhaltige Substanzen, welche keine Legirungen sind.

Probirmethoden.

137. Allgemeines. Aus solchen Substanzen wird seltener auf nassem und theilweise trockenem Wege gleich das Gold in metallischem Zustande bestimmt (Plattner's Probe), als auf trockenem Wege (Ansiede- oder Tiegelschmelzprobe) silberhaltiges Gold dargestellt und aus diesem das Gold durch Salpetersäure abgeschieden. Nur wenn es auf eine ungefähre Ermittelung des Goldgehaltes ankommt, bedient man sich einer mechanischen Probe durch Verwaschen oder der Amalgamationsprobe von Thompson.[1])

---

1. Capitel.

Mechanische Goldprobe durch Verwaschen.

Anwendung dieser Probe.

138. Allgemeines. Diese Probe kommt hauptsächlich zur Anwendung, wenn man sich von der Zugutemachungs-Würdigkeit eines Goldsandes oder Goldkieses überzeugen oder den bei der Aufbereitung im Grossen zu erwartenden Mühlgoldgehalt ungefähr bestimmen will, indem man erstere nach der Menge des beim Verwaschen zurückbleibenden gediegen Goldes beurtheilt oder dieses auch wohl noch amalgamirt und das Amalgam glüht.[2])

Röstung bei vererztem Golde.

Findet sich das Gold im Probirgute vererzt, so bedarf es zuvor einer möglichst vollständigen Abröstung desselben, um das Gold in metallischen Zustand zu versetzen. Während nach Tcheffkin[3]) bei einer solchen Röstung goldhaltiger Kiese bedeutende Goldverluste entstehen, haben Winkler[4]), Aidarow[5]), Plattner[6]) und Becquerell[7]) durch Versuche dargethan, dass solche Verluste nicht zu fürchten sind, wenn man die Röstung vorsichtig leitet.

139. Beispiele für die Verwaschungsprobe.

Siebenbürgen.

1) In Siebenbürgen und Ungarn[8]) werden zur Ermittelung des freien Goldes (Mühlgoldes) in kiesigen Erzen 100 Loth Civilgew. (1 Ctr. = 100 Pfd.; 1 Pfd. = 32 Loth à 4 Quentchen = 560.012 g) Erzmehl auf einem rectangulären Scheidetroge von etwa 60 cm Länge, 45 cm Breite und 10 cm Tiefe verwaschen (S. 20) und mittelst eines aus der Spitze eines Hornes austretenden feinen Wasserstrahles aus dem ab-

---

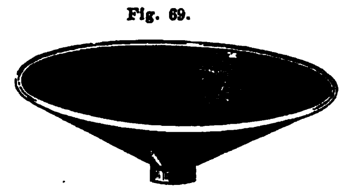
1) Dingl. 167, 154. B. u. h. Ztg. 1863, S. 271. 2) B. u. h. Ztg. 1863, S. 271; 1868, S. 127; 1875, S. 311. 3) Tcheffkin, über den Gold- und Silberverlust bei Röstarbeiten. Weimar 1836, S. 10. 4) Erdm. J. f. pr. Chem., 1839, Nr. 4. 5) Bgwfd. 18, 1. 6) Plattner's Röstprocesse 1856, S. 127. 7) Bgwfd. 5, 51. 8) Leoben. Jahrb. 1862, 11. Wehrle, Hüttenkunde 2, 525.

geschlämmten Golde ein 1/6 Linie breiter Streifen gebildet. Jede mit einem Zirkel abgemessene Linie (2.2 mm) auf dem Goldstreifen entspricht 1 Loth Gold in 1000 Ctr. Pochgängen. Für reichere Substanzen bedient man sich eines kleineren Schlämmtroges (Taf. VI, Fig. 121).

Amerika.

2) In Amerika dient zum Verwaschen die Batea (Fig. 69), eine hölzerne lackirte Schüssel von etwa 45 cm Durchmesser. Man thut in die Vertiefung im Centrum das Erz und spült durch rasches Drehen der Schüssel mit der Hand die leichten Theile weg.

Fig. 69.



San Francisco.

In der Münze von San Francisco [1]) wird ein Erzstück von bekanntem Gewichte pulverisirt, das Pulver verwaschen und amalgamirt. Das Pulverisiren im Mörser darf nicht auf einmal geschehen, sondern der Inhalt desselben muss öfters auf ein feines Sieb geworfen und die Gröbe von Neuem zerrieben werden, da goldschaumähnliche Partien beim Waschen leicht verloren gehen. Zum Waschen dient auch wohl ein nahe an der Wurzel abgeschnittenes Stück eines Ochsenhornes, aus welchem der Länge nach ein trogartiges Stück ausgeschnitten ist. Mit dem Verwaschen vertraute Praktiker schätzen den Goldgehalt mit dem Auge ziemlich richtig, welcher beim Verwaschen einer kleinen Menge pulverisirten Erzes im Horne erhalten wird.

Montana.

In Montana [2]) nimmt man 5 kg Stücke erdiger Golderze vom Haufen, pulvert, mischt, siebt, wägt das auf dem Siebe zurückgebliebene grobe Gold und probirt dasselbe für sich. 500 g des Siebfeinen werden mit 5 g Quecksilber und Wasser auf dem Sichertroge (Taf. VI, Fig. 120) angerührt, langsam verwaschen, nach 2 Stunden bei saurer Reaction des Wassers Natronlauge und zuletzt etwas Cyankaliumlösung hinzugefügt. Das gesammelte Amalgam wird vollends gereinigt, das Quecksilber durch gelindes Glühen in einem Tiegel oder in einer Retorte entfernt, der Rückstand mit Blei abgetrieben und die Legirung mittelst Salpetersäure geschieden. Die Probe wird 6—8fach angestellt und der Durchschnitt von sämmtlichen Resultaten genommen.

Australien.

In Australien röstet man 1 kg kiesige Golderze todt, rührt das Röstgut in einem eisernen Mörser mit Wasser zu einem steifen Brei an, fügt einen Esslöffel voll Quecksilber hinzu, reibt das Gemenge zusammen, thut nach einiger Zeit dieselbe Quecksilbermenge hinzu, reibt abermals, giesst heisses Wasser, Soda und 5—6 Löffel voll Quecksilber hinzu, reibt zusammen, schlämmt in einer emaillirten Schale, sammelt und destillirt das Amalgam, wobei man 80—90 Proc. der durch die Feuerprobe ausbringbaren Goldmenge erhält.

Böckstein, Rauris.

3) In Böckstein und Rauris [3]) controlirt man durch die Goldprobe mit dem Sichertroge das Ausbringen an Mühlgold bei der Aufbereitung, indem man einen Coëfficienten (zu Böckstein 1.15, zu

1) Preuss. Ztschr. 1856, IV, 118. 2) B. u. h. Ztg. 1868, S. 127. 3) Oest. Zeitschr. 1853, S. 288.

Rauris 1.39) ermittelt hat, durch dessen Anwendung bei gleichartigem Objecte und Verfahren der wahre Mühlgoldgehalt aus dem Ergebnisse der Sicherprobe mit ziemlicher Sicherheit berechnet werden kann. Das Resultat der Probe hängt ausser von der Beschaffenheit der Gangarten hauptsächlich von der Geschicklichkeit und dem Verfahren der Goldzieher ab.

---

2. Capitel.

Trockene Proben.

Probirmethoden.

140. Allgemeines. Das Gold wird mittelst Bleies extrahirt, und zwar kann dies durch die Ansiede- oder die Tiegelschmelzprobe geschehen. Das erfolgende Gold und Silber enthaltende Werkblei wird abgetrieben und das resultirende Metallkorn mittelst Salpetersäure geschieden. Die Auswahl der Ansiede- oder Tiegelprobe richtet sich, wie bei der Silberprobe (S. 295) hauptsächlich nach der Qualität der fremden Beimengungen (Erden oder Kiese, Antimon- und Arsenverbindungen).

A. Darstellung von güldischem Werkblei.

Anwendbarkeit.

141. Ansiedeprobe. Diese Probe eignet sich für Golderze von jedweder Beschaffenheit und jeglichem Goldgehalte und kommen dabei hinsichtlich der Grösse der Einwage, der Anzahl der Proben und der anzuwendenden Blei- und Boraxmengen dieselben Modificationen, wie bei den entsprechenden Silberproben (S. 296) vor; auch verfährt man beim Ansieden der Goldproben ebenso wie bei den Silberproben und erhält dabei güldische Bleikönige zum Abtreiben. Je nach der Reichhaltigkeit der Geschicke richtet man die Grösse der Einwage (0.5—10 g oder 10 Pfund bis 2 Ctr.) so ein und stellt bei armem Materiale so viel nöthigenfalls zu concentrirende Proben an, dass demnächst ein Goldsilberkorn nicht unter 0.20—0.05 g schwer erfolgt. So siedet man z. B. zu Arany Idka Erze mit 0.0001—0.0005 Proc. Gold so vielfach an, dass wenigstens ein 1—2 Pfd. schweres Korn von güldischem Silber erfolgt. Auf den Oberharzer Hütten wägt man von angekauften ausländischen ärmeren Erzen 20 Proben, jede zu 1/2 Ctr. (2.5 g), zum Ansieden ein und bringt den Goldgehalt beim Ankaufe nicht in Anrechnung, wenn 10 Ctr. (50 g) Erz unter 0.5 Pfdthle. (0.25 mg) Gold enthalten.

Verfahren.

Anwendbarkeit.

142. Tuten- oder Tiegelschmelzprobe. Dieselbe eignet sich ohne Weiteres für ärmere erdige und oxydische Erze und ist dann wegen Zulässigkeit grösserer Abwagen einfacher, bequemer und genauer als die Ansiedeprobe. Erze mit einem Gehalte an Schwefel, Antimon oder Arsen müssen zuvor todt geröstet werden. Bei gold- und kupferreichen Erzen ist meist die Ansiedeprobe vorzuziehen.

Beschickung.

Die mit Kornblei, Glätte oder Bleizucker [1]), dann mit Reductions- und Flussmitteln beschickten Substanzen (es eignen sich die für Silberkrätzen S. 318 angegebenen Beschickungen auch für Golderze und Goldkrätzen) werden in glatten Tiegeln oder in Tuten (S. 96) wie die entsprechenden Silberproben (S. 315) im gewöhnlichen (S. 64) oder Gaswindofen (S. 73), bei Anwendung von Tuten auch wohl in Muffelöfen (S. 51) geschmolzen.

Erdige Substanzen.

1) Goldhaltige Substanzen mit Erden oder Oxyden (Goldquarz, Schlacken, Krätzen, goldhaltiger Brauneisenstein u. s. w.). Dieselben werden ungeröstet verschmolzen, wie nachstehende Beispiele ergeben:

Beispiele.

Amerikanische Golderze. Man mengt 50 g Erz mit 100 bis 120 g Glätte (oder entsprechend schwerspathfreiem Bleiweiss) und 6—8 g Kohlenpulver, dann das Ganze mit 70 g wasserfreier Soda, fügt bei einem etwaigen geringen Schwefelgehalte ein Stückchen Eisendraht hinzu, schmilzt in einem glattwandigen französischen Tiegel bei $^1/_2$-stündiger intensiver Hitze im Windofen und giesst den Tiegelinhalt in einen Ausguss, um den Tiegel noch mehrmals benutzen zu können. Bei vergleichenden Versuchen mit der Ansiede- und Tiegelprobe erfolgten von 100 Pfd. Goldquarz mit verschiedenem Gehalte resp. 12.5 und 12.25; 1.5 und 1.6; 0.14 und 0.14; 0.09 und 0.088 Pfdthle. Gold. — Rheinsand: Man beschickt 500 g mit 300 g Potasche, 200 g Soda und 50 g Borax, streut über das Gemenge im glattwandigen Tiegel 20 g goldfreies Kornblei, giebt darauf eine dünne Sodaschicht und darüber eine Kochsalzdecke und schmilzt dann im Windofen bis zum eintretenden ruhigen dünnen Fluss. — Krätzen werden, wie bei Silber angegeben (S. 318), behandelt, indem man 25—50 g zur Probe verwendet. Enthalten die Krätzen über $^1/_2$ Proc. Gold und Silber, so siedet man sie besser an.

Vererztes Gold.

2) Goldhaltige Substanzen mit Schwefel-, Antimon- und Arsenverbindungen. Während solche Substanzen direct angesotten werden können, so findet beim Tiegelschmelzen selbst mit einem Ueberschusse von Bleioxyd ohne Reductionsmittel ein unsicherer Ausfall statt, weshalb solche Substanzen vorher geröstet werden müssen. Bei reicheren Substanzen kann das Rösten (S. 31) kleiner Mengen auf einem Röstscherben (S. 31) stattfinden. Arme Geschicke röstet man in Quantitäten von 0.5—1 kg und mehr in schmalen thönernen Kästchen von etwa 200 mm Länge, 70—90 mm Breite und 40—50 mm Tiefe unter vorsichtigem Umrühren mit einem Rührhaken in der Muffel oder auf einem mit Thon, Röthel oder Kreide überzogenen Eisenbleche mit aufgebogenem Rande [2]) über einem Kohlenbecken oder einem Windofen bis zum Aufhören des Rauchens, bei Anwesenheit von Kupferkies, Antimon- und Arsenverbindungen unter wiederholtem Einmengen von Kohlenpulver und zuletzt von kohlensaurem Ammoniak (S. 33). Bei diesem Rösten soll nach Winkler, Tscheffkin und Merrick ein Goldverlust stattfinden, den Crookes [3]) leugnet. Das Röstgut wird

1) Bgwfd. 11, 49. Polyt. Centralbl. 1846, S. 514 (Pettenkofer). 2) Plattner's Röstprocesse 1856, S. 129. 3) Americ. Chemist 1871, No. 9, p. 350.

Beschicken und Schmelzen. dann beschickt und geschmolzen, wie bei Silber (S. 317) angegeben. Eine zweckmässige Beschickung besteht z. B. für 1 Civilpfd. geröstetes Erz aus $^1/_2$—$^1/_4$ Pfd. Kali- oder Natronglas, $^1/_4$ Pfd. schwarzem Fluss und 1 Pfd. silberfreiem Probirblei, das Gemenge mit Kochsalz bedeckt und entweder auf einmal in einen glattwandigen geräumigen Tiegel zusammen oder in mehrere Bleituten vertheilt, etwa während 2 Stunden in dünnen Fluss gebracht. Der für das Abtreiben zu grosse Bleikönig wird ausgeplattet, zerschnitten, die einzelnen Stücke auf Ansiedescherben durch Verschlacken zu einem Könige concentrirt und dieser abgetrieben. Man kann auch das ungeröstete Material auf theilweise nassem Wege behandeln.

Beispiele. Goldarme Kiese. 500 g geröstete Erze werden mit 500 g goldfreiem Kornblei, 125 g schwarzem Fluss (oder 250 g Potasche und 32 g Mehl) und 125—250 g Glas gemengt, bei Kochsalzdecke in einem hessischen Tiegel oder in mehrere Tuten vertheilt und während 2 Stunden im Windofen geschmolzen, worauf man den Bleikönig ausplattet, zerschneidet, auf Ansiedescherben concentrirt und den König abtreibt. — Ungarische Goldsolutionsprobe.[1]) Die zur Hütte gelieferten Erze (Roherze von 0.70—0.143 Münzpfd. (S. 129) güldischem Silber im Ctr.; Anreich- oder Dürrerze von 0.144—0.200 Münzpfd. und mehr; Stufferze, die gleich dem Abtreiben zugetheilt werden und reine Silbererze enthalten, mit oft mehreren Münzpfd. Silber; Silber- oder ordinäre Schliege mit über 0.070 Münzpfd. güldischem Silber; Kiesschliege mit etwa 40 Proc. (§ 229) Lech und unter 0.070 Münzpfd. güldischem Silber; Zuschlagskiese mit 50 Proc. Lech und darüber ohne einen einlösungswürdigen Güldisch-Silbergehalt; Bleierze und Bleischliege mit 40—60 Proc. Blei und variablem Güldisch-Silbergehalte und silberhaltige Kupfererze ohne Gold) werden in Quantitäten von zwei Ctrn. verwogen und beim Aufstürzen auf die Wage von jedem Trögel mit einer kleinen Schaufel Probe genommen, bis die ganze Post verwogen. Bei ungleichförmigen Geschicken zieht man abwechselnd vom Feinen und vom Groben Probe.

Das Probegut von einer Post wird auf dem sogenannten Reducirbrette gehörig vermengt, dann zuerst in parallelen, hierauf diesen ins Kreuz und zuletzt diagonalen Zügen die verjüngte Probe genommen. Man setzt das Verjüngen so weit fort, dass von reichen Erzen 25 Loth, von armen 100 Loth und von Kiesen 100—200 Loth und darüber Probirgut erfolgt. Nachdem in einer kupfernen Pfanne über gelindem Kohlenfeuer die Trockenprobe gemacht, reibt man das getrocknete Erz in einem glatten gusseisernen Mörser zu feinem Mehl und siebt.

Zur Bestimmung des Güldisch-Silbergehaltes im Ganzen wird die Ansiedeprobe, zur Bleibestimmung die Röstreductionsprobe und zur Ausmittelung des Verhältnisses zwischen Gold und Silber im Güldisch-Silber die Solutionsprobe in nachstehender Weise ausgeführt:

Man röstet so viel Erzmehl, dass demnächst 10 Münzpfd. Probirgewicht Güldisch-Silber erfolgen, in einem thönernen, rechteckigen Gefässe (Röstplatte) von 31.6 cm Länge und 23.7 cm Breite mit

1) B. u. h. Ztg. 1866, S. 97.

5.3 cm hohen Rändern unter Beimengung von Graphit anfangs bei mässiger Rothgluth, dann bei allmählich gesteigerter Hitze, um Schwefel, Antimon und Arsen möglichst vollständig zu entfernen, damit beim demnächstigen Schmelzen keine Stein- oder Speisebildung eintritt. Das Röstgut wird mit dem aus 2 Pfd. Potasche, 3 Pfd. Glätte, 8 Loth Colophonium und 1 Loth Kohle bestehenden Solutionsfluss in der Art in Probirtuten gethan, dass zu unterst ein Löffel Fluss, dann ein Löffel Erz kommt, welche beide man mengt, dann noch 2 Löffel Solutionsfluss hinzufügt und eine Kochsalzdecke giebt. Die Tuten, deren Zahl zuweilen auf 200—300 steigt, werden, auf Ziegeln lutirt, in einem Windofen mit Holzkohlen geschmolzen. Nachdem diese niedergegangen, werden die herausgenommenen und erkalteten Tuten zerschlagen, je 2 der erhaltenen Werkbleikönige auf einer Kapelle zur möglichsten Verminderung des Gold- und Silberverlustes nicht ganz bis zum Blick abgetrieben, die noch mit einem Bleisack versehenen Körnchen in ein Bleiskarnitzel eingepackt und auf einer kleinen Kapelle völlig abgetrieben. Das 6—10 Münzpfd. Probirgewicht schwere gewogene und ausgeplattete Silberkorn wird mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, wobei das Gold stets als Pulver zurückbleibt, weil Silber zum Golde immer in einem grösseren Verhältnisse als 3 : 1 vorhanden ist, das Goldpulver 2—3mal mit destillirtem Wasser ausgesüsst und in einem Tiegelchen ausgeglüht.

In Schemnitz [1]) werden geröstete Goldsolutionsmehle in Quantitäten von 1½ Loth Civilgew. mit 7 Loth Fluss (3.65 Potasche, 3.12 Glätte, 0.20 Colophonium und 0.03 Kohle) in einem Tiegel geschmolzen. Den Fluss setzt man aus 28 Pfd. Potasche, 24 Pfd. Glätte, 1½ Pfd. Colophonium und 8 Loth Kohlenstaub zusammen.

B. Abtreiben des güldischen Werkbleies.

143. Abtreiben. Das Abtreiben geschieht wie bei silberhaltigem Werkblei (S. 310), nur giebt man zuletzt etwas höhere Temperatur, so dass keine Federglätte bleibt. Nach Aidarow [2]) findet beim Ansieden kein Goldverlust statt, wohl aber beim Abtreiben durch Kapellenzug. Nach Makius [3]) verflüchtigt sich dabei auch Gold; es enthielt z. B. der Russ aus dem Feuercanale eines nur zu Goldproben benutzten Muffelofens 0.087 Au und 0.773 Ag in 1000 Thln. Man erhält entweder schon ein für die Goldbestimmung genügend grosses Goldsilberkorn oder, wenn nicht, so sucht man die untadelhaften Körner vor dem Abtreiben aus und treibt sie in Bleifolie gewickelt ab. Je nachdem das Korn auf 1 Thl. Gold mehr oder weniger als 3 Thle. Silber enthält, wird dasselbe zur Bestimmung des Goldgehaltes verschieden behandelt (s. § 149). Um sich über dieses Verhältniss Rechenschaft zu geben, berücksichtigt man entweder die mehr oder weniger gelbe Farbe des Kornes (S. 356) oder man plattet dasselbe aus, erhitzt dasselbe in einem langhalsigen Kolben (Taf. VI, Fig. 108) oder in einem

Verfahren.

Goldscheidung.

1) Bgwfd. 11, 49. Polyt. Centralbl. 1846, S. 514. 2) Bgwfd. 18, 1. 3) B. u. h. Ztg. 1861, S. 407.

Porzellanschälchen mit reiner Salpetersäure von 1.19 spec. Gewicht und beobachtet, ob das Plättchen dabei zu braunen Flocken zerfällt oder ohne zu zerfallen sich nur dunkel färbt.

a) Ein zerfallendes Plättchen deutet auf überschüssiges Silber. Man erhitzt dann so lange, bis sich keine salpetrige Säure mehr entwickelt, lässt das Gold sich absetzen, decantirt die Säure vorsichtig, decantirt noch zweimal mit kochendem Wasser, füllt den Kolben mit kaltem Wasser, stülpt denselben in einen Thontiegel oder ein Porzellanschälchen um, zieht nach dem Absetzen des Goldes in demselben den Kolben seitlich weg, giesst das Wasser aus dem Tiegel vorsichtig ab, trocknet, glüht stark und wägt die zusammengefrittete Goldmasse. Bei Anwendung eines Porzellanschälchens macht man die Probe in demselben fertig.

b) Ein nicht zerfallendes Plättchen zeigt an, dass entweder das obige Verhältniss von 3 : 1 von Silber zu Gold oder Gold im Ueberschusse vorhanden ist, in welch letzterem Falle bei der Behandlung mit Salpetersäure dem Golde nicht alles Silber entzogen wird. Man giesst alsdann die Säure von dem Plättchen ab, decantirt mit kaltem Wasser, stülpt den mit Wasser völlig gefüllten Kolben in ein Porzellanschälchen um, trocknet das Korn, wickelt dasselbe mit der 3fachen Menge Silber in ein Bleiblech oder mit wenig Kornblei in ein Skarnitzel, treibt ab, plattet das Korn aus, behandelt dasselbe wie oben mit Salpetersäure und wägt das Gold bis auf 0.5 Pfdthle. oder weniger aus.

Die aus eigentlichen Golderzen erfolgten Metallkörner pflegen reicher an Gold als an Silber zu sein, während die Körner aus güldischen Silbererzen, Kiesen, steinigen Producten u. s. w. meist unter $^1/_3$—$^1/_4$ Gold enthalten, so dass sie behufs Abscheidung des Goldes keines Silberzusatzes bedürfen.

Gold-erkennung.

Um bei sehr geringem Goldgehalte des Kornes zu erkennen, ob beim Behandeln desselben mit Salpetersäure zurückbleibende schwarze Pünktchen aus Gold bestehen, lässt man sie aus dem Kolben in ein kleines Porzellanschälchen gleiten, wäscht hierin erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether vorsichtig aus und glüht, wo dann unter der Loupe Spuren von gelbem glänzendem Metalle wahrgenommen werden müssen, wenn Gold vorhanden. Oder man löst die in eine Proberöhre gebrachten Stäubchen nach dem Auswaschen in Königswasser, dampft zur Trockne und erhitzt die Röhre stark, wo sich dann dünne gelbe Ringe zeigen, mit blossen Augen oder mit der Loupe wahrzunehmen. Auch kann man die Stäubchen auf einer Glasplatte unter das Mikroskop bringen, ein Tröpfchen Königswasser aufgiessen und das Entstehen einer gelben Lösung schon in der Kälte beobachten, die dann nach dem Eindampfen und Erhitzen gelbes Gold erkennen lässt. Die geringsten Mengen Chlorsilber mit verschiedenen, namentlich violetten Färbungen lassen sich dabei in der Goldlösung wahrnehmen. Beim Reiben im Achatmörser zeigt sich Goldfarbe, wenn die schwarzen Stäubchen aus Gold bestehen.

3. Capitel.

Combinirte trockene und nasse Proben.

144. Allgemeines. Theils für reichere, theils für ärmere Erze hat man den nassen Weg wohl mit dem trockenen in folgenden Proben combinirt:

Anwendbarkeit.

1) Analytische Probe. Sehr reiche Golderze werden mehrmals mit Königswasser (1 Salpeter- und 2 Salzsäure) digerirt, filtrirt, aus dem Filtrate durch Eisenvitriol das Gold niedergeschlagen (S. 163) und dieses mit etwas Blei abgetrieben. — Auf elektrolytischem Wege lässt sich Gold nach Luckow [1]) wie Platin aus seinen löslichen und unlöslichen Verbindungen leicht abscheiden, auch aus den Lösungen in Cyankalium in regulinischer Form. Das Platingefäss zur Fällung überzieht man vorher mit einer dünnen Kupfer- oder Silberschicht.

Analytische Probe.

2) Probe von Stapff. [2]) Goldhaltigen Kies schmilzt man mit Schwefel und kohlensaurem Alkali, laugt das gebildete Goldsulfidsalz aus, fügt verdünnte Schwefelsäure zur Lösung und treibt das gefällte und getrocknete Schwefelgold mit Blei ab oder löst es in Königswasser und fällt mit Eisenvitriol (S. 163) metallisches Gold aus.

Stapff's Probe.

3) Probe von Schwarz. [3]) Man schmilzt 100 g Schwefelkies mit 46.6 g feinen Eisenfeilspänen unter einer Kochsalzdecke auf Einfachschwefeleisen, zerkleinert und behandelt dasselbe mit mässig verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, röstet den Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen, vermengt denselben mit Boraxglas, streut 2 g Kornblei darüber, siedet an, treibt den erfolgenden Bleikönig ab, löst das Goldsilberkorn in Königswasser, dampft einen Säureüberschuss ab, nimmt mit wenig Wasser auf, filtrirt und fällt das Gold im Filtrate mit Eisenvitriol.

Schwarz' Probe.

4) Plattner's Proben [4]), und zwar:

Plattner's Proben. Sehr arme kiesige Erze.

a) Chlorationsprobe für sehr arme kiesige und blendige Erze und Hüttenproducte. 50—200 g Probirgut werden auf einem thonüberzogenen Eisenbleche (S. 357) völlig abgeröstet, um das Gold metallisch auszuscheiden und die Schwefel-, Antimon- und Arsenmetalle in Oxyde zu verwandeln, aufgerieben, in einer Porzellanschale mit so viel Wasser gleichmässig angenetzt, dass es noch wollig bleibt, und ganz locker in einem 200—250 mm hohen und 60 mm weiten Glascylinder mit 18—20 mm weitem Tubulus seitlich über dem Boden gefüllt, nachdem auf denselben erst grober, dann feinerer als Filter wirkender Quarzsand bis etwas über den Tubulus gethan. Durch den Tubulus leitet man salzsäurefreies, in einer Flasche mit Wasser gewaschenes Chlorgas ein, welches aus 10 g Braunstein, 40 g Salzsäure und 10 g mit gleichem Gewichte Wasser verdünnter Schwefelsäure in einem anfangs schwach, dann stärker erhitzten Kolben bereitet wird. Beim Durchdringen der Erzpulversäule verwandelt das Chlor das

1) Fresen. Ztschr. 19, 14. 2) B. u. h. Ztg. 1858, S. 420. 3) Dingl. 218, 212.
4) Plattner-Richter's Löthrohrprobirkunst 1865, S. 546.

metallische Gold in Chlorgold, greift die Metalloxyde nur wenig an und entweicht aus dem mit Kautschuk überbundenen Cylinder durch eine gebogene Glasröhre in einen mit spiralförmig aufgewickeltem weingeistgetränktem Löschpapiere oder Hobelspänen gefüllten Glascylinder, in welchem das Chlor durch den Alkohol gebunden und unschädlich gemacht wird.

Man unterbricht den Process, wenn, sobald im ersten Cylinder über dem Probirgute gelbgrünliches Chlorgas erschienen ist, dasselbe wenigstens noch 1 Stunde eingewirkt hat.

Hierauf nimmt man den Apparat auseinander, verschliesst den Tubulus mit einem Korke, der mit einer engen abwärts gebogenen Glasröhre versehen ist, giesst heisses Wasser in kleineren Quantitäten auf und lässt die Chlorgoldlösung in ein untergesetztes Becherglas laufen, indem man noch zuletzt den Cylinder nach dem Tubulus hin stark neigt.

Die mit Salzsäure und Eisenvitriol versetzte Goldlösung wird kurze Zeit warm gestellt, das ausgeschiedene Gold abfiltrirt, ausgewaschen, das Filter getrocknet, verbrannt und der Rückstand mit 5—10 g Kornblei abgetrieben, wobei ein reines Goldkorn erfolgen muss.

Als wesentliche Erfordernisse zum Gelingen dieser Probe sind eine vollständige Abröstung und die Anwendung salzsäurefreien Chlorgases zu bezeichnen, weil sonst Schwefelwasserstoffgas entsteht, welches bereits gebildetes Chlorgold als Schwefelgold wieder ausfällt, auch das Chlor sich mit dem Schwefel und Arsen der Schwefel- und Arsenmetalle unnützer Weise verbindet. Vorhandene, etwa von den Pochstempeln herrührende eingemengte Eisentheile müssen als Chlor absorbirend mit einem Magnete vorher ausgezogen werden.

Bei nicht vollständiger Röstung bilden sich ausser Goldchlorid auch andere lösliche Metallchloride, welche etwa vorhandenes Chlorsilber etwas löslich machen. Beim Auswaschen des Goldes, also bei einer Verdünnung der Lösung, scheidet sich das gelöste Chlorsilber theilweise wieder aus und bleibt beim Golde.

Reichere kiesige Erze.

b) Kiesige Erze u. s. w. mit nicht zu geringem Goldgehalte (nicht unter 10 Pfdthln. im Ctr.) Man röstet 5—15 g Probirgut ohne Zusatz einer kohligen Substanz auf Röstscherben ab, zieht aus dem Röstgute durch Digeriren mit Salzsäure gebildete Metalloxyde aus, dampft zur Trockne, weicht in Wasser auf, filtrirt die löslichen Chloride ab, wäscht den Rückstand (metallisches Gold und unlösliche Substanzen) aus, trocknet das Filter, siedet dessen Inhalt mit 20 bis 30 g Kornblei an und treibt das erfolgende Werkblei auf ein Goldkorn ab.

War Silber anwesend, so bildet sich bei der Behandlung des Röstgutes mit Salzsäure Chlorsilber, in den gleichzeitig gebildeten Chloriden des Eisens, Kupfers u. s. w. etwas löslich, aber beim Abdampfen als unlöslich niedergeschlagen. Das Gold fällt dann silberhaltig aus und muss inquartirt werden.

Enthält das Röstgut Oxyde, welche mit Salzsäure Chlor entwickeln (z. B. Eisen- und Manganoxyduloxyd), so geht etwas Gold in

Lösung und man muss in solchem Falle, bevor man filtrirt, etwas Eisenvitriol unter Umrühren zur Lösung setzen, um das gelöste Gold zu fällen.

Wagner[1]) empfiehlt das Aufschliessen der Erze durch Brom statt durch Chlor.

II. Abschnitt.

Goldhaltige Legirungen.

145. Allgemeines. Es kommen hauptsächlich in Rücksicht die Legirungen des Goldes mit Silber, mit Kupfer, mit Silber und Kupfer, mit Quecksilber und mit Blei, seltener mit Wismuth, Zinn, Eisen, Antimon und Arsen. Zuweilen enthält das Gold Platin, Rhodium und Iridium, welche auf das Proberesultat influiren. **Legirungen.**

Von Legirungen nimmt man am besten eine Granalienprobe (S. 15) und plattet die gut getrockneten Granalien aus, wenn sie etwa Wasser einschliessen sollten. Von Goldbarren, welche gewöhnlich 5 kg wiegen, nimmt man etwa 1 g Probegut, indem man die Aushiebe (S. 14) von der oberen und unteren Fläche fürs Auswägen getrennt hält. **Probenehmen.**

Wie bereits (S. 131) bemerkt, nimmt man als Einheit des Probirgewichtes für Goldlegirungen $^1/_2$ g, theilt dieses in 1000 Thle. und wägt gewöhnlich bis auf 1 Tausendstel aus.

---

1. Capitel.

Legirungen von Gold und Silber oder von Gold, Silber und Kupfer.

146. Allgemeines. Die Abscheidung des Goldes[2]) aus Legirungen desselben mit Silber kann geschehen: **Methoden.**

1) Durch Quartation, welche darin besteht, dass man bei einem Gehalte an Kupfer dieses zunächst durch Abtreiben mit Blei entfernt, wobei man zur Umgehung von Verlusten ein Uebermaass von Blei vermeidet, dann das Silber vom Golde durch Salpetersäure weglöst. Die vollständige Auflösung des Silbers erfolgt hierbei nur dann, wenn

---

1) Dingl. 219, 544. 2) Amerikanische Methoden: Americ. Chem., Jan. 1871, p. 250 (Blossom); San Francisco Mining and Scientif. Press 1871, Vol. 23, No. 8 (Henry); ebend. 1871, Vol. 23, No. 11 u. 12 (Hanks); Engin. and Min. Journ., New-York 1869, Vol. 8, No. 21 (Pollock); Jährliche Recherchen in den Münzen der Ver. Staaten in Americ. Chem. 1871, Vol. 1, No. 9 (Barnard).

sich Gold und Silber in einem gewissen Verhältnisse befinden. Es müssen, wenn die Scheidung vollständig erfolgen soll, auf 1 Thl. Gold wenigstens $2^1/_2$—3 Thle. Silber vorhanden sein, sonst bleibt letzteres bei ersterem theilweise zurück. Bei weniger Silber muss eine passende Menge reines Silber vor der Scheidung zu der Legirung hinzugefügt werden (Inquartation). Ist das Verhältniss zwischen Gold und Silber nahezu 1 : 2.5—3, so bleibt bei Behandlung mit der Säure (Scheidung durch die Quart) das Gold in cohärentem Zustande in der Gestalt der angewandten Legirung (spiralförmig aufgerollte Blättchen, Röllchen, Löckchen) zurück und lässt sich in diesem Zustande bequem und ohne mechanische Verluste weiter behandeln. Ist mehr Silber als 4—6 Thle. auf 1 Thl. Gold vorhanden, so erfolgt das Gold in braunen Flocken oder staubförmig (Staubgold), bei dessen weiterer Behandlung leichter mechanische Verluste stattfinden, als bei Röllchenform. Soll das Staubgold bei einmaligem Kochen keine merkliche Menge Silber zurückhalten, so müssen auf 1 Thl. Gold wenigstens 8 Thle. Silber vorhanden sein; bei 4—7 Thln. Silber muss das Kochen zweimal geschehen. [1])

Scheidung durch andere Lösungsmittel.

Die Salpetersäure besitzt vor allen anderen Lösungsmitteln, z. B. vor Schwefelsäure und Königswasser, Vorzüge. Erstere hat einen hohen Kochpunkt (325° C.), stösst stark, lässt geringe Mengen Platin und Blei beim Golde zurück, erfordert ein Nachspülen der Röllchen zuerst mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure, weil das schwefelsaure Silberoxyd in Wasser schwerlöslich ist, giebt aber ein gleich silberarmes Gold, als Salpetersäure. Auf 1 Thl. Gold müssen 2 bis 3 Thle. Silber vorhanden sein. Reines Gold durch Schwefelsäure geschieden, hat, ohne geglüht zu sein, schon die Goldfarbe, bei einem Platingehalte zeigt sich graue Farbe. Auch bei einem Ueberschusse an Silber bleibt das Gold cohärenter, als bei der Scheidung durch Salpetersäure. Bei Anwendung von Königswasser, um dann aus der Lösung das Gold durch Eisenvitriol oder Elektrolyse auszuscheiden, erschwert die Chlorsilberbildung, namentlich bei silberreicheren Legirungen, die Lösung des Goldes.

Wesen der Probe.

2) Mittelst Cadmiums, weniger zweckmässig mittelst Zinkes. Die Legirung wird direct unter einer Decke von Cyankalium mit Cadmium zusammengeschmolzen, wo dann ohne vorher erforderliche Abscheidung des Kupfers durch Abtreiben mit Blei die Scheidung mittelst Salpetersäure sogleich vorgenommen werden kann. Bei bekanntem Goldgehalte genügt die $2^1/_2$fache Menge fremder Metalle (Silber und Cadmium oder Kupfer und Cadmium) zur Erhaltung eines zusammenhängenden Goldkornes. Die Anwendung des Zinkes statt Cadmiums ist weniger zweckmässig, weil ersteres nicht ausplattbare, spröde Legirungen giebt und das Gold stets in Staubform erfolgt.

Verfahren.

3) Durch Elektrolyse. Nach Entfernung des Kupfers durch Abtreiben mit Blei wird die Legirung in Königswasser gelöst, das gebildete Chlorsilber abfiltrirt und aus dem Filtrate das Gold elektrolytisch gefällt.

---

1) Bgwfd. 12, 6.

A. Quartation.

147. Vorproben. Dieselben bezwecken die Ermittelung des ungefähren Verhältnisses von Gold zum Silber, um demgemäss die Legirung nöthigenfalls passend mit Silber beschicken zu können, damit sich das Gold rein abscheidet (S. 364). Das Verfahren weicht etwas ab, je nachdem die Goldsilberlegirung Kupfer enthält oder nicht, welches bei Vorhandensein durch Abtreiben mit einer entsprechenden Menge von Blei vor der Quartation beseitigt werden muss. Einer Vorprobe bedarf es bei Münzen (S. 326) nicht, deren Gehalt durch Gesetz festgestellt ist.

Zweck.

Die Goldmünzen[1]), wenigstens die europäischen, bestehen nur aus Gold und Kupfer und ein etwa geringer Silbergehalt kommt nur durch einen solchen des Handelsgoldes hinein, ohne dass jedoch der gesetzliche Goldgehalt der Münzen dadurch verändert wird.

Goldmünzen.

Der gesetzliche Feingehalt einiger Münzsorten ist folgender:

	Tausendstel
Oesterr. Ducaten	986
Holländ. „	982
Preuss. Friedrichsd'or und sächs. Augustd'or	902
Hannöv., braunschw. und schwedische Pistolen	896
Französ. 100, 50, 20, 10, 5 Frcs., deutsche und nordamerik. Goldstücke	900
Englische Sovereigns	916

Aus 1 Pfd. = 0.5 kg feinem Golde werden geprägt: $139^1/_2$ Zehnmark und $69^3/_4$ Zwanzigmark und wiegen davon resp. 125.55 und 62.775 Stück je 1 Pfd. Das Passirgewicht beträgt nicht mehr als $^5/_{1000}$ hinter Normalgewicht.

Die Goldwaaren enthalten in deutschen Ländern gewöhnlich 583, zuweilen auch 750 Tausendstel Feingold.

1) Vorproben für kupferfreie Goldsilberlegirungen. Als solche können dienen:

Methoden.

a) Die Schätzung der Farbe der Legirung. Bei tiefgelber Farbe bedarf es des $2^1/_2$—3fachen, bei hellgelber des 2fachen und bei weisser Farbe eines gleichen Zusatzes von Beschickungssilber, welches demnächst bei der Hauptprobe mit der 2—3fachen Menge Blei durch Abtreiben mit der Probelegirung vereinigt wird. 2 Proc. Silber machen das Gold schon messinggelb, 50 Proc. stark lichtgelb und 56 Proc. und darüber weiss. Häufig hat man in Münzen, wo dieses Verfahren bei einiger Uebung völlig ausreichend befunden ist, Musterkörner von bestimmter Zusammensetzung sich angefertigt, z. B. solche von 2 bis 3 mm Dicke, hergestellt aus Goldsilber mit $^{10}/_{10}$, $^9/_{10}$, $^8/_{10}$, $^7/_{10}$, $^6/_{10}$ und $^5/_{10}$ Gold, in Vertiefungen eines Etuis mit Schieber eingelassen und zur

1) Ueber deutsche Goldwährung in Grothe's polytechn. Zeitschr. 1880, Nr. 47, S. 517 (Schück). v. Studnitz, die gesetzliche Regelung des Feingehaltes von Gold- und Silberwaaren. Pforzheim 1875. Danert in B. u. h. Ztg. 1880, S. 45. Wiener Münzvertrag. Stuttgart 1857.

deutlicheren Abhebung der Farbennüancen von einem schwarzen, dann von einem weissen Rande umgeben. Vor der Vergleichung der Probekörner mit den Musterkörnern haucht man dieselben an, weil ihr Glanz die Schätzung unsicherer macht.

Goldschmidt[1]) hat eine grössere Anzahl solcher Legirungen in Gestalt von Scheibchen auf Porzellan aufgeklebt, welche aber mit Probekörnern keinen so sicheren Vergleich zulassen, als die gleich gestalteten Musterkörner. Dieselben, sowie die Scheibchen müssen vor dem Einflusse von Schwefelwasserstoff geschützt werden. — Deutsche Goldmünzen[2]) haben eine verschiedene Farbe, je nachdem sie gebeizt oder naturfarben sind.

b) Die Strichprobe.[3]) Man hat mehrere Reihen von Probirnadeln, jede mit verschiedenem Goldgehalte, und zwar solche aus Gold und Silber (weisse Karatirung), Gold und Kupfer (rothe Karatirung) und Gold, Silber und Kupfer (gemischte Karatirung). Es wird nun zunächst ermittelt, zu welcher Art Legirung das Probirgut gehört, indem man mit demselben einen Strich auf dem Probirsteine (S. 331) macht und mittelst eines Glasstäbchens reine Salpetersäure darauf bringt, wo sich dann das Kupfer und Silber auflösen, das Gold aber zurückbleibt. Man streicht nun mit Probirnadeln, deren Striche sich in der Farbe am meisten dem der Legirung nähern, dagegen, bringt Salpetersäure auf dieselben, lässt sie kurze Zeit einwirken, wischt sie dann mit einem feinen Leinenlappen ab und beobachtet, welcher von den Nadelstrichen gleichzeitig mit dem von der Probe entfärbt oder angegriffen wird, und welcher Nadelstrich mit dem letzteren am nächsten hinsichtlich der auf dem Steine ungelöst zurückbleibenden Menge Gold übereinstimmt. Reine Salpetersäure äussert auf Legirungen mit 625 Tausendstel Gold und darüber keine Wirkung.

Derartige Proben sind unzuverlässig, erfordern sehr viel Uebung und machen namentlich bei geringeren Goldgehalten keinen Anspruch auf genügende Genauigkeit, weshalb man meist das vorhergehende Verfahren vorzieht.

c) Die Scheidung mit Salpetersäure. Dieses umständlichere, aber genauere Verfahren besteht darin, dass man 500 Tausendstel Probirgewicht (250 mg) von der Legirung mit der 3fachen Menge Silber dadurch vereinigt, dass man beide in ein das 3—4fache von der Legirung wiegendes Bleiblech wickelt und auf der Kapelle abtreibt. Das erfolgende Korn wird ausgeplattet und mit reiner Salpetersäure von 1.19 spec. Gewicht in einem langhalsigen Goldprobirkolben (Taf. VI, Fig. 108) so lange erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure mehr zeigen. Je nach dem vorhanden gewesenen Verhältnisse des Goldes zum Silber bleibt ersteres entweder in cohärentem Zustande oder als Pulver zurück, welches man nach S. 360 weiter behandelt und so den Goldgehalt der Legirung und aus der Differenz den Silbergehalt erfährt. Man kann alsdann berechnen, wie viel Silber man bei der Hauptprobe zusetzen muss, um das passende Verhältniss von $2^1/_2$ oder

---

1) Freson. Ztschr. 17, 142. B. u. h. Ztg. 1878, S. 208. 2) Dingl. 208, 75 (Göldner). 3) Chaudet's Probirkunst, deutsch von Hartmann. 1838. S. 148. Wehrle, Hüttenkunde 2, 531. Bair. Ind.- u. Gewerbebl. 1869, S. 180. Kick, techn. Blätter 1873, S. 35.

3 Silber zu 1 Gold herbeizuführen (S. 364), oder ersieht unter Ersparung der Rechnung aus einer später mitzutheilenden Tabelle die zu nehmenden Silbermengen.

Verfahren.

2) Vorproben für kupferhaltige Goldsilberlegirungen. Zur Entfernung des Kupfers treibt man 500 Tausendstel (250 mg) Legirung mit der 32fachen Menge Blei im kleinen Muffelofen, ähnlich wie bei der Silberfeinprobe (S. 331), ab, nur treibt man wegen grösserer Strengflüssigkeit der Legirung heisser, so dass keine Federglätte entsteht. Aus der Differenz des Gewichtes der erfolgenden Goldsilberkörner und der angewandten Legirung erfährt man den Kupfergehalt und ersieht dann aus später mitzutheilenden Tabellen, welche Bleimengen man bei der Hauptprobe zum Entfernen des Kupfers durch Abtreiben nehmen muss. Nimmt man mehr Blei als erforderlich, so zieht sich das Treiben in die Länge, nimmt man weniger, so bleibt Kupfer beim Goldsilber. Um zu ersehen, wie viel Silber mit letzterem behufs der Quartation zu vereinigen ist, haucht man das Korn an und vergleicht, was gewöhnlich hinreicht, dessen Farbe mit der der ebenfalls angehauchten Musterkörner (S. 365). Oder man setzt nun gleich beim Abtreiben zu den 500 Tausendstel Legirung und dem 32fachen Blei die 3fache Menge reines Silber von der Legirung zu und behandelt dann wie oben (S. 364) das Goldsilberkorn mit Salpetersäure. In der Londoner Münze treibt man 2 Grains Legirung mit 6 Grains Silber und 30 Grains Blei ab.

Je nachdem man nun durch die Vorprobe erfahren hat, ob ein silberhaltiges Gold (Gold mit der 3fachen Menge Silber oder weniger) oder goldhaltiges Silber (Güldischsilber mit mehr als dem 3fachen Silber vom Golde) vorliegt, modificirt man das Hauptverfahren in nachstehender Weise.

Silberhaltiges Gold.

148. Probe für silberhaltiges Gold. Diese von Kandelhardt verbesserte, in den deutschen Münzen vorgeschriebene Probe [1]) umfasst nachstehende Operationen:

Einwägen.

1) Einwägen. Man wägt nach dem Goldprobirgewichte (S. 131) 500 Tausendthle. (250 mg) der zerschnittenen oder granulirten Legirung (S. 15) doppelt unter jedesmaligem Umschalen (S. 124) ab und zwar, wenn Ober- und Unterprobe vorhanden sind, von jeder Probe 500 Tausendstel. Die Probirwage (S. 126) muss bei 500 Tausendstel Belastung auf jeder Schale noch wenigstens $^1/_4$ Tausendthl. sehr deutlich anzeigen. Man thut die Proben in ein vorerst lose zuzumachendes Skarnitzel von dünnstem Briefpapiere oder Bleiblech und legt die Skarnitzel neben einander in ein mit Handhabe versehenes Holzbrett mit quadratischen Löchern, während demnächst die abgetriebenen und gereinigten Könige auf ein solches Brett mit kreisförmigen Löchern kommen.

Beschicken.

2) Beschicken und zwar

Silberbeschickung.

a) mit goldfreiem Silber. Nach Anleitung der Vorprobe wägt man die erforderliche Menge durchaus goldfreien feinen und am be-

1) Polyt. Centralbl. 1857, S. 1151. Wiener Münzvertrag. Stuttgart 1857, S. 39. Dingl. 144, 41.

quemsten granulirten Silbers ab und thut dasselbe in das vorsichtig geöffnete Skarnitzel. Wo viele Proben mit bestimmtem Goldgehalte zu machen sind, hält man wohl die Silberbeschickung in Skarnitzeln vorräthig und fügt die abgewogene Goldlegirung hinzu; auch misst man in solchem Falle wohl das Silber, wenn es allein auf die Bestimmung des Goldgehaltes ankommt, indem man dasselbe auswalzt, die erforderliche Menge einmal abwägt und dann entsprechende Streifen abschneidet. Das Silber muss goldfrei sein, wenigstens darf sich in $1^1/_2$ g Silber keine Spur davon bei einer Vorprüfung zeigen.

Nach Chaudet und Kandelhardt ist ein Verhältniss von $2^1/_2$ Silber zu 1 Gold dem alten von 3 : 1 vorzuziehen, weil bei ersterem weniger Silber beim Golde zurückbleibt. Nach Pettenkofer[1]) geht die Trennung noch bei einem Verhältnisse von $1^3/_4$: 1 gut vor sich, wenn man unter gehöriger Berücksichtigung der Concentration der Säure hinreichend lange kocht.

Auch bei nur aus Gold und Kupfer bestehenden Legirungen bedarf es eines Silberzusatzes (das 3fache vom Gold), weil selbst bei dem grössten Bleizusatze das Gold kupferhaltig bleibt, dagegen durch einen Silberzusatz die Abscheidung des Kupfers erleichtert wird.

Aus nachstehender Tabelle lässt sich die zu nehmende Silbermenge bei verschiedenem Goldgehalte ersehen, wobei jedoch diejenige Silbermenge in Rücksicht zu ziehen ist, die das Probirgut etwa enthält.

Goldgehalt in Tausendthl.	Silberbeschickung für 500 Taus. der Probirgewichtseinheit.		Goldgehalt in Tausendthl.	Silberbeschickung für 500 Taus. der Probirgewichtseinheit.	
	$2^1/_2$ Theile. Tausendthl.	3 Theile. Tausendthl.		$2^1/_2$ Theile. Tausendthl.	3 Theile. Tausendthl.
1	1,25	1,5	60	75	90
2	2,50	3	70	87,5	105
3	3,75	4,5	80	100	120
4	5	6	90	112,5	135
5	6,25	7,5	100	125	150
6	7,50	9	200	250	300
7	8,75	10,5	300	375	450
8	10	12	400	500	600
9	11,25	13,5	500	625	750
10	12,50	15	600	750	900
20	25	30	700	875	1050
30	37,50	45	800	1000	1200
40	50	60	900	1125	1350
50	62,50	75	1000	1250	1500

Zur Umgehung des jedesmaligen Abwägens des Silbers giesst man in der Münze zu Melbourne dasselbe in Barrenform, walzt die Barren zu 0.35 Zoll engl. Durchmesser aus und zerlegt den Stab unter einem Stosswerk in verschieden dicke Scheiben, welche den gewöhnlich zu nehmenden Silbermengen entsprechen. Das Blei giesst man zu Kugeln,

1) Bgwfd. 12, 6.

plattet diese aus und verwandelt sie in Scheiben von dem erforderlichen Gewichte. Je eine Bleischeibe bewahrt man mit zwei Silberscheiben in Büchsen zur Seite der Wage auf.

Bleibeschickung.

b) mit goldfreiem Blei.[1]) Die beim Abtreiben in einem Stück, nicht als Kornblei, anzuwendende Bleimenge darf eine gewisse Grenze nicht übersteigen, weil sonst der Verlust an edlen Metallen zunimmt. Da Kupfer eine grössere Verwandtschaft zum Golde besitzt, als Silber, und weniger leicht auf der Kapelle aus seiner Verbindung mit Gold, als mit Silber in die Kapelle übergeführt wird, so bedarf es bei Legirungen von Gold mit Silber und Kupfer einer doppelt so grossen Bleimenge, als bei Legirungen von Gold mit Silber, weshalb man das Goldprobirgewicht gewöhnlich halb so gross nimmt, als das Silberprobirgewicht. Weniger, als beim Silber, ist von Einfluss, ob man eine Bleischwere mehr oder weniger hat, wenn man nur den Gehalt einigermaassen beachtet und das feinere Gold nicht mit ebenso viel Blei abtreibt, als das geringhaltige, wo dann Goldverluste um so mehr zu erwarten sind, als das Gold schon zum Treiben und mehr noch zum Abblicken eine viel grössere Hitze nöthig hat. Die anzuwendenden Bleischweren (Multiplen) sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Goldgehalt in der Mark.	Goldgehalt in 1000 Thln.		
Feines Gold	Feines Gold	8 Schweren	$\left(\frac{4000}{1000}\right)$
$23^1/_2$—22 Karat . . .	980—920 Taus.	12 „	$\left(\frac{6000}{1000}\right)$
22—21 „ . . .	920—875 „	16 „	$\left(\frac{8000}{1000}\right)$
21—18 „ . . .	875—750 „	20 „	$\left(\frac{10000}{1000}\right)$
18—14 „ . . .	750—600 „	24 „	$\left(\frac{12000}{1000}\right)$
14— 8 „ . . .	600—350 „	28 „	$\left(\frac{14000}{1000}\right)$
8— 0 „ . . .	350—0 „	32 „	$\left(\frac{16000}{1000}\right)$

Man hält die Bleischweren, und zwar die grösseren meist in Kugelform, die kleineren in Halbkugelform mit Nummern gegossen, oder auch in Scheibenform (S. 368), vorräthig. In der königl. Münze in London nimmt man für Standardgold mit 916.6 Tausendthl. Gold auf 1 Thl. Legirung 8 Thle. Blei, was auf 1 Thl. Kupfer 100 Thln. Blei entspricht.

Abtreiben.

3) Abtreiben. Man bringt die Muffel in möglichst hohe Temperatur durch starkes Schüren, welches dann während der Operation zu vermeiden ist, setzt auf zwei in der Mitte oder mehr nach hinten in der thönernen oder gusseisernen Muffel des Münzofens (S. 52) neben ein-

1) Wismuth kann das Blei beim Abtreiben ersetzen. (Chaudet in Ann. chim. et phys. 1818, VIII, 113.)

ander stehende sehr heisse Kapellen, am besten aus 2 Theilen Buchenholzasche und 1 Theil nicht zu fein gepulverter Beinasche (S. 104), das Blei, lässt bei zugelegter Muffelmündung antreiben, setzt die Skarnitzel mit der Beschickung auf, bringt abermals bei zugelegter Muffelmündung rasch zum Treiben und zieht bei thönerner Muffel die Kapellen bis dahin vor, wo sonst Silber abzublicken pflegt, während sie bei gusseiserner Muffel näher an deren Mündung stehen können (S. 55). Auch kann man das Blei, wie S. 334 angegeben, in 2 Malen aufsetzen. Sobald etwa $^2/_3$ des Bleies abgetrieben sind, schiebt man die Kapellen wieder zurück und lässt bei hoher Temperatur vollständig abblicken. Nach Beendigung des letzten Abblickens muss das Korn gleich erstarren.

Die Züge sind bei Holzkohlenöfen meist geöffnet und gegen das Ende legt man zur Erzielung dehnbarer Körner wohl die Muffelmündung mit Kohlen theilweise zu, während man die Oeffnung zum Einbringen des Brennmateriales zur Verminderung des Zuges aufmacht.

Unnöthige Hitze wird, namentlich zu Anfang des Treibens, auch hier vermieden. Die Temperatur, welche im Allgemeinen höher zu halten, als beim Abtreiben goldfreien Silbers, ist die richtige, wenn die Muffel hellorangeroth glüht, die Kapellen hellroth glühend sind, das geschmolzene Metall stark leuchtend ist, der Bleirauch langsam bis zum Muffelgewölbe aufsteigt und Federglätte sich nicht bildet. Bei zu hoher Temperatur kann man die Umrisse der Kapellen nicht recht unterscheiden, das geschmolzene Metall ist nicht deutlich sichtbar und Rauch nicht wahrnehmbar; bei zu niedriger Temperatur gelangt der Bleirauch nicht bis ans Muffelgewölbe und es bildet sich ein starker dunkler Glätterand; auch zeigt die Kapellenspur oberflächlich ein glasiges Ansehen, wobei ein grösserer Gold- und Silberraub stattfindet. Nicht des Spratzens wegen, sondern damit das Korn dehnbar bleibt, nimmt man die Kapellen noch langsamer aus der Muffel, als bei Silberproben. Bei krystallinischer Oberfläche muss das Korn rund sein; war die Temperatur beim Blicken zu niedrig, so erscheint das Korn höckerig und erhält beim Ausplatten leicht Risse, desgleichen bei einem Gehalte an Palladium, Iridium u. s. w. Der Verlust beim Abtreiben ergiebt den Kupfergehalt der Legirung.

Goldverlust.

Beim Abtreiben findet, auch wenn man keine zu hohe Temperatur anwandte, stets ein Goldverlust[1]) durch Verflüchtigung und Kapellenzug statt, welcher mit dem Kupfergehalte der Legirung zunimmt. Aidarow[2]) hat zuerst auf den Goldverlust durch Kapellenzug aufmerksam gemacht und wurde derselbe später durch Kandelhardt für kupferhaltige Legirungen bestätigt, sowie auch der Verlust durch gleichzeitige Verflüchtigung von Chaudet, Levol und Makins erwiesen.[3]) Letzterer sott Rauch aus einem Goldprobirofen an und das erfolgende abgetriebene Metallkorn enthielt 0.087 Tausendthle. Gold und 0.763 Tausendthle. Silber. Nach Bodemann beträgt der Goldverlust $^1/_{50}$—$^1/_{80}$ der gleichzeitig in die Kapelle geführten Silbermenge. Nach Napier[4]) belief sich der Gewichtsverlust an Gold, welches behufs seiner Reinigung

1) Oest. Ztschr. 1881, Nr. 3 (Balling). 2) Bgwfd. 18, 1. 3) B. u. h. Ztg. 1861, S. 407.
4) Polyt. Centralbl. 1858, S. 968.

mit Silber und Blei abgetrieben und dann durch die Quart geschieden war, auf 0.12—0.15 Proc. und schwankte je nach dem Unterschiede der Zeit und der Temperatur. Wurde Gold mit Kupfer vermischt, so nahm der Goldverlust mit steigendem Kupfergehalte zu. Bei 12 Proc. Kupfer betrug er 0.234 Proc., bei 10 Proc. Kupfer 0.210 Proc. des Goldgehaltes und stieg bei stärkster Hitze in der Muffel sogar auf 0.80 Proc. Rössler[1]) reducirte zur Ermittelung des Kapellenzuges 40 Kapellen, welche bei Untersuchung eines Zwanzigmarkstückes gebraucht waren, und erhielt dabei ein Goldsilberkorn von 135 mg Gewicht mit 5 mg Gold, was $1/_{2}$ mg Gold auf 1 g Güldischsilber beträgt und etwa die Hälfte des Silberrückhaltes im quartirten Golde aufwiegt.

Wird bei hochhaltigem Golde mit über 990 Tausendstel Gold zu heiss oder zu kalt getrieben, so fällt trotz des Verlustes beim Abtreiben das Goldkorn demnächst bis zu etwa 1 Tausendstel zu schwer aus, indem neben Spuren von Silber wahrscheinlich Blei beim Gold bleibt, welches sich durch Salpetersäure nicht völlig entfernen lässt. Man treibt deshalb wohl zur Controle dieses Gewichtszuganges feines Gold mit der gleichen Menge Blei, wie bei der Hauptprobe, und neben dieser ab und zieht das Mehrgewicht des Feingoldes demnächst vom Goldgehalte der Hauptprobe ab. Wird zu kalt getrieben, dann reisst, wie bemerkt, die Legirung beim Ausplatten leicht. Von den Rössler'schen u. s. w. Versuchen zur Bestimmung der Grösse des Goldverlustes wird später (S. 376) die Rede sein.

Ausplatten des Kornes.

4) Ausplatten (Laminiren, Strecken) des Kornes. Das mittelst einer Kornzange von der Kapelle ausgestochene, ringsum zusammengedrückte und abgebürstete Korn wird nach dem Ausglühen in einer Kapelle mittelst eines polirten Hammers (S. 133) auf polirtem Ambos (S. 133) platt geschlagen, abermals auf einer umgekippten Kapelle schwach rothglühend gemacht, zum zweiten Male nach dem Erkalten ausgeplattet und diese Operationen so oft wiederholt, bis man eine gleichmässig dünne, etwa 18 mm im Durchmesser messende und $1/_{8}$ mm dicke Scheibe erhalten hat. Bei zu starkem Glühen werden die Bleche leicht blasig und später schulfrig, schmelzen auch wohl. Damit das Korn beim Ausplatten an den Kanten nicht rissig wird, wodurch demnächst beim Lösen kleine Theilchen sich abtrennen würden, stellt man das Plättchen öfters auf die hohe Kante und behämmert den Rand. Zur Erzielung gleichmässiger Stärken wendet man auch wohl ein mit einem Einschnitte versehenes Blech an, durch welchen sich das Plättchen bequem schieben lassen muss, wenn es die erforderliche Dünne erhalten hat. Man darf mit dem Ausplatten nicht so weit gehen, dass ein Zerbrechen des Röllchens beim Lösen zu fürchten ist.

Bequemer als ein vollständiges Ausplatten mit dem Hammer ist die Anwendung eines kleinen Walzwerkes (Taf. VI, Fig. 119, S. 133), unter welchem man die auf dem Ambos etwas ausgeplattete Legirung zu einem ovalen Streifen von etwa 25 mm Länge und 12 mm Breite nach mehrmals zu wiederholendem Glühen ausstreckt.

---

1) Dingl. 206, 185.

Rollenbildung.

5) Herstellung von Röllchen oder Löckchen. Nachdem die Plättchen nöthigenfalls mit Zahlenpunzen und Hammer numerirt, werden sie über einer blanken stumpfkantigen Spitzzange (Drahtzange) zwischen den trockenen Fingern zu einer losen Spirale aufgerollt, zur Entfernung etwa von den Fingern herrührenden Fettes nochmals gelinde (damit keine Blasen entstehen) geglüht und dann mit Säure behandelt.

Kochen der Röllchen.

6) Kochen der Röllchen in Salpetersäure. Man bringt gewöhnlich nur ein, zuweilen zwei (Probe und Gegenprobe), seltener gleichzeitig bis 12 Röllchen in einen langhalsigen, gut gekühlten Glaskolben (Taf. VI, Fig. 108) von 150—180 mm Länge, 40—50 mm Weite im Bauche und 15—20 mm Weite am Halsende zur Erhitzung mit Salpetersäure, welche frei von Chlor, salpetriger Säure und Schwefelsäure ist. Am besten behandelt man jedesmal nur eine Probe im Kölbchen, weil trotz aller Vorsicht zuweilen ein Röllchen zerreisst. Man übergiesst die Legirung mit etwa 10 g (in einem graduirten Cylinder gemessener) schwächerer, reiner Salpetersäure (S. 161) von 1.2 sp. Gew. = 24° B., so dass der Bauch des Kolbens bis reichlich zur Hälfte gefüllt ist, und giebt so lange Kochhitze, bis die rothen Dämpfe von salpetriger Säure völlig aus dem Kolbenhalse verschwunden sind. Dann nimmt man den Kolben mittelst eines Lappens oder einer Holzklemme (Taf. VII, Fig. 136) vom Feuer, giesst die heisse Silberlösung rasch und vorsichtig vom Golde, welches jetzt etwa nur noch 5% Silber enthält, in einen Tassenkopf ab und schüttet auf letzteres nochmals stärkere Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. = 34° B. (nicht unter 1.29 spec. Gew., weil sonst der Silberrückhalt grösser wird), welche zuvor in einem Kolben in Siedehitze gebracht ist. Durch die Anwendung von heisser Säure wird der Process beschleunigt und es findet weniger leicht ein Stossen statt. Man kocht jetzt 10 Minuten, giesst die Säure alsdann ab und kocht zum dritten Male mit gleich starker Säure wieder 10 Minuten, wenn der zu erwartende Goldgehalt über 750 Tausendtheile beträgt, weil, je höher der Goldgehalt, um so schwerer die letzten Silberantheile sich abscheiden lassen. Die Zeit der letzten beiden Kochungen von jedesmal 10 Minuten muss streng inne gehalten werden, um hinreichend silberfreies Gold zu erhalten. Wollte man gleich zu Anfang starke Säure nehmen, so könnte das Röllchen bei zu rapider Einwirkung derselben zerrissen werden. Das leicht eintretende Stossen beim Kochen vermeidet man durch Einwerfen eines Kohlensplitters oder besser durch ein gut verkohltes, die Salpetersäure nicht färbendes Pfefferkorn oder einen verkohlten Wickenkern [1]), welcher sich weniger leicht zertheilt. Nach Makins [2]) soll aber die dadurch in reichlicherer Menge entwickelte salpetrige Säure zur Lösung von Gold beitragen. Dieses ist wohl nur richtig, wenn keine Siedhitze angewandt wird. Beim Auflösen des Silbers entwickelt sich auch salpetrige Säure, diese greift aber das Gold nicht an, so lange noch Silber vorhanden ist. Nach dessen Abscheidung ist eine weitere Entwickelung von salpetriger Säure, etwa durch Einwirkung der Kohle, wenn dieselbe nicht gehörig ver-

---

1) Polyt. Centralbl. 1857, S. 314. B. u. h. Ztg. 1861, S. 407. 2) B. u. h. Ztg. 1861, S. 407. Makins, Metallurgy. London 1873, p. 282.

kohlt war und noch Holzmaterie enthält, zu vermeiden. Field hat vorgeschlagen, statt der Kohle ein Körnchen poröser Thonwaare anzuwenden. Das Erhitzen eines einzelnen Kölbchens geschieht entweder in einem Gestelle (Taf. VIII, Fig. 172), unter welches man glühende, mit einem Blasbalge anzufachende Kohlen legt, oder über der Spirituslampe; mehrere Kolben setzt man auf einem mit Sand und Zwingen *a* zum Festhalten der Kolben versehenen Stative von Eisenblech (Taf. VIII, Fig. 170, 171) auf ein Kohlenbecken oder ein kleines oblonges Sandbad von Eisenblech, oder am bequemsten wendet man Gasfeuerung an. Eine solche findet sich z. B. in Peligot und Levol's Laboratorium in der Pariser Münze [1]) in Anwendung (Taf. VIII, Fig. 165—168, S. 89). Zur Schwächung des Stossens trägt es bei, wenn bei zweckmässig eingerichtetem Brenner [2]) die Flamme nicht direct unter den Boden des Kolbens tritt, sondern dessen Seiten mehr erhitzt.

Auswaschen der Röllchen.

7) Abspülen der Röllchen. Man giesst nach dem letzten Kochen die Säure in einen weissen Tassenkopf ab, lässt zur Befreiung des Röllchens und der Kolbenwände von Silberlösung heisses destillirtes Wasser aus einem kleinen kupfernen Kessel oder einer Glaskanne mit Schnauze langsam unter stetem Drehen des Kolbens einfliessen, bis dessen Bauch zu $^2/_3$ angefüllt ist, giesst das Spülwasser ab, wiederholt dies noch zweimal, giesst zum vierten Male den Kolben ganz voll Wasser (welches dann durch Kochsalzlösung nicht getrübt werden darf), stülpt über seine Mündung ein kleines, innen recht glattes Thontiegelchen (Taf. VI, Fig. 88) oder einen Tassenkopf, kippt den Kolben mit letzterem langsam um, wobei das Röllchen in den Tiegel gleitet, und zieht den Kolben seitwärts zur Vermeidung jedes Goldverlustes vorsichtig ab. Die letzten Aussüsswasser dürfen, wie bemerkt, mit Salzsäure nicht mehr auf Silber reagiren.

Ausglühen der Röllchen.

8) Ausglühen des Goldes. Nachdem das überschüssige Wasser aus dem porösen Tiegel ausgegossen, lässt man denselben, mit einem Deckel versehen, vor der Muffelmündung oder in einer die Tiegel aufnehmenden, mit runden Löchern versehenen Blechplatte, deren Füsse auf einer von unten durch glühende Kohlen erhitzten Blechplatte stehen, austrocknen und versetzt ihn dann im hinteren Theile der Muffel nahezu in Weissglühhitze, um das matte, glanzlose, poröse, bräunlichgelbe Röllchen zum Sintern zu bringen, wobei dasselbe vollständig Farbe und Glanz des Goldes annimmt. Wird nicht stark genug erhitzt, so ziehen die porösen Röllchen auf der Wage Feuchtigkeit an und geben ein ungenaues Resultat. Sollen mehrere Röllchen auf einmal in demselben Tiegel geglüht werden, so nimmt man ihn von grösserem Durchmesser, giebt der einen Hälfte des flachen Bodens einige Rinnen und rüttelt in diese die Röllchen unter Wasser so ein, dass sie getrennt liegen und beim Glühen nicht zusammenfallen.

Auswäg des Goldes.

9) Auswägen der Röllchen. Von den erkalteten Röllchen wägt man zunächst Probe und Gegenprobe, welche genau stimmen

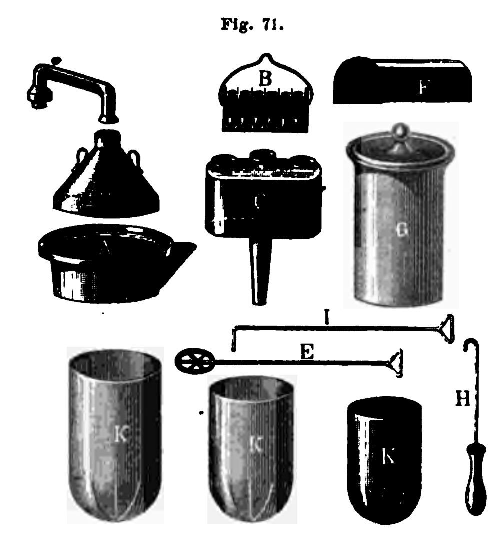
1) Polyt. Centralbl. 1854, S. 1442; 1857, S. 314. 2) Percy, Silver and Gold. London 1880, p. 262, Fig. 38.

müssen, wenn nicht etwa Ober- und Unterprobe in der Zusammensetzung differiren, dann wägt man beide Röllchen zusammen bis auf ganze oder $^2/_{10}$ Tausendtheile (Millièmes) aus und erfährt so direct den Goldgehalt in 1000 Theilen. Die grösste Sicherheit bringt man bei mehreren anzustellenden Proben in das Verfahren und das Resultat, wenn man jede der zu einer Probe gehörigen Gewichtshälften in verschiedenen Treiben behandelt und sie gesondert kocht, wo dann übereinstimmende Gewichte resultiren müssen. Stimmen Ober- und Unterproben nicht, so wollen manche Probirer den richtigen Durchschnittsgehalt dadurch bekommen, dass sie die Differenz durch 3 theilen, dem geringsten Gehalte $^1/_3$ zusetzen und von dem höchsten $^2/_3$ abziehen.

Fig. 70.



Fig. 71.



Englische Modification.

Wo viel Goldproben gleichzeitig zu machen sind, ist das Kochen von immer nur einem oder einigen Röllchen zeitraubend und haben deshalb Johnson, Matthey & Co. einen Platinapparat[1]) (Fig. 70, 71) construirt, welcher neben grosser Reinlichkeit und Bequemlichkeit der Arbeit bei bedeutender Ersparung an Säure (144 Körner bei 0.5 g Einwage erfordern in der Londoner Münze 100 Unzen Säure), Arbeitslöhnen und Kosten weniger Geschicklichkeit erfordert und das gleichzeitige und gleichmässige Kochen vieler Röllchen (bis 100 Stück) zulässt, ohne dass eine Verwechselung derselben stattfinden kann. Zur Aufnahme der Röllchen dienen numerirte fingerhutähnliche Platinröhrchen *K*, welche in grösserer Anzahl in einem Gestelle *B* in die reine Salpetersäure enthaltende Platinpfanne *A* links eingesetzt werden. Letztere erhitzt man in einem Porzellan- oder Schieferkasten *D* mit Porzellan-

1) B. u. h. Ztg. 1870, S. 325. Percy, Silver and Gold. London 1880, p. 263.

stützen durch einen Gasbrenner, und bei aufgesetztem Deckel auf *A* gelangen die Dämpfe behufs der Condensation in einen Porzellanbehälter *C*, aus welchem die condensirte Säure nach unten hin abfliesst, während das Nichtcondensirte durch ein Rohr mitten in *C* in einen Schornstein abgeleitet wird. Sobald sich in *A* keine salpetrige Säure mehr entwickelt, hebt man das Gestell *B* mit dem Haken *H* aus *A* links und setzt dasselbe in die mit heisser concentrirterer Säure versehene Pfanne *A* rechts, dann zum dritten Male wieder in *A* links. Nachdem durch Eintauchen des Gestelles *B* in das porzellanene Waschgefäss *G* die Säure entfernt ist, werden die trockenen Röllchen auf dem mit Platin belegten Gestellhalter *E* in der Platinmuffel *F*, welche in einer passenden Thonmuffel steckt, ausgeglüht.

Diese Methode ist besonders vortheilhaft, wenn viele Proben anzustellen sind, deren Zusammensetzung man annähernd kennt. Ein Uebelstand dabei ist, dass man in einzelnen Königen vorhandenes Platin und Palladium, welche sich sonst an der strohgelben und tief orangerothen Färbung der Säure beim Kochen zu erkennen geben (S. 379), nicht wahrnehmen kann, sowie auch die Neigung von Goldtheilchen, beim Ausglühen an den Platintiegeln hängen zu bleiben, was aber nicht eintritt, wenn man bei nicht zu hoher Temperatur glüht.

In der Münze zu Melbourne werden für gewöhnlich nur Platingefässe angewandt, in einigen Fällen Miller's Kessel aus Hartglas, in welchen die Könige auf Platindrahtgeflecht in einem horizontalen Gestelle oder auf einer perforirten Platte von feinem Golde angeordnet werden. In wenig Fällen wird eine Vorrichtung angewandt, die ein Mittelding zwischen dem Miller'schen Apparate und den Platingefässen ist. Ein Platinblech mit fingerhutähnlichen Schälchen ist, statt des Rahmens, mit dem Platindrahtgeflechte versehen und wird an einer Handhabe von Platindraht in die Säure in einem als Siedekessel dienenden Becher mit eingeätzter Gradtheilung eingetaucht.

Tookey's Modification.

Tookey[1]) schliesst, um viele Proben gleichzeitig auskochen zu können, ein conisches Platinrohr an dem einen engeren Ende mit einer siebartig durchlöcherten Platte, während das weitere Röhrenende mit einer Schulter versehen ist, so dass dasselbe von einer mit kreisförmigen Löchern versehenen Porzellanplatte getragen werden kann. Jede Röhre und Oeffnung der Platte ist mit einer Nummer versehen. Die beschickten einzelnen Röhren werden in Gefässen mit Salpetersäure in gewöhnlicher Weise behandelt. Zur Vermeidung des Ausplattens und Abbürstens der beim Abtreiben erfolgten Körner werden dieselben in numerirte perforirte Vertiefungen einer Platinplatte eingelegt, jeder König mittelst eines Griffes von Platindraht befestigt, die Platinplatte in reine Salzsäure getaucht und diese so lange erwärmt, bis die den Körnern anhaftende Knochenasche aufgelöst ist. Platinplatte nebst Körnern werden sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Fehlerquellen.

Bei der Quartation können nachstehende Fehlerquellen vorhanden sein:

Goldgehalt zu niedrig.

1) Man bestimmt den Goldgehalt zu niedrig, was seinen

---

1) Dingl. 197, 93.

Grund haben kann in fehlerhaften Kapellen, zu heissem Treiben oder zu grosser Bleimenge dabei, Anwendung von Salzsäure oder salpetrige Säure[1]) enthaltender Salpetersäure u. s. w.

Goldgehalt zu hoch.

2) Man findet den Goldgehalt, was häufiger vorkommt, zu hoch, und zwar:

Silberrückhalt.

a) in Folge eines Silberrückhaltes (auch wohl Bleirückhaltes) im Golde, welcher bei Röllchenform desselben niemals ganz zu vermeiden ist, aber nach Kandelhardt bei 3maligem Kochen der Röllchen mit passender Salpetersäure durch den geringen Antheil Gold, welcher mechanisch in die Kapelle (S. 370) geht, ziemlich und wenigstens so weit compensirt wird, so dass die Differenz auf die Gehaltsangabe keinen wesentlichen Einfluss äussert.

Nach Rössler[2]) findet aber diese Ausgleichung nicht immer statt, sondern es können auch Differenzen zwischen dem gefundenen und dem effectiven Goldgehalte dadurch entstehen,

a) dass beim Abtreiben von den verschiedenen Probirern nicht gleichmässig verfahren wird, indem der eine heiss treibt und die Proben hinten im Ofen erstarren lässt, während der andere anfangs kühl treibt, dann die Kapellen bis eben zum Blick in der Muffel zurückschiebt und sie dann behufs der Abkühlung wieder vorzieht;

b) dass eine Ausgleichung des Goldverlustes durch den Silberrückhalt von den Legirungsverhältnissen abhängt. Verfuhr man nach dem beschriebenen Kandelhardt'schen Verfahren, d. h. liess die Probe bis zur Entfernung von etwa $^2/_3$ Blei da in der Muffel stehen, wo Silber abzublicken pflegt, schob sie dann nach hinten, liess hier ablicken und erstarren, kochte anfangs mit Säure von 1.2 spec. Gew., dann zweimal jedesmal 10 Min. mit Säure von 1.3 spec. Gew., — so betrug der Silberrückhalt bei Proben, welche auf 1 Thl. Gold $2^1/_2$ Thle. Silber enthielten, immer $^1/_2$—1 Tausendstel, wurde weniger scharf ausgekocht, $1^1/_2$—$2^1/_2$ Tausendstel und, wenn nur einmal mit 30grädiger Säure, bis 5 Tausendstel, was weniger vom höheren Silberrückhalte als vom geringeren Goldverluste herrührt, welcher abhängt:

α) von der Menge des angewandten Bleies beim Treiben, mit welcher er steigt. Während beim Abtreiben von $^1/_4$ g Gold mit 1—2 g Blei der Goldverlust nur Bruchtheile eines Tausendstels beträgt, so steigt er bei 4—8 g Blei auf 2 Tausendstel, wobei der Silberrückhalt in beiden Fällen nur nahezu 1 Tausendstel ausmacht.

β) Von der Grösse des Goldkornes, indem grössere Körner, z. B. bei $^1/_2$ g Einwage, weniger Verlust erleiden, als kleinere.

γ) Vom Verhältnisse des Silbers zum Golde. Mit steigender Silbermenge nimmt der Goldverlust beim Abtreiben ab. Man verliert z. B. von reinem Golde 1—3 Tausendstel, wenn man mit der 4fachen Menge Silber und mehr abtreibt. Ueber der $2^1/_2$fachen Menge beginnt der Silberrückhalt zu überwiegen und bei vielfacher Menge erscheint derselbe fast als Ueberschuss. Eine englische Commission[3]) hat Probeplatten mit genau bestimmtem Goldgehalte von verschiedenen Münzen

---

1) Dingl. 158, 418. B. u. h. Ztg. 1861, S. 407. 2) Dingl. 206, 185. B. u. h. Ztg. 1873, S. 26. 3) Rep. of the Brit. Associat. 1875, p. 127.

untersuchen lasssn und haben die Fehler $^1/_{10000}$—$^2/_{10000}$ Proc. des Probirgutes betragen.

Das Gold wird theils mit anderen Metallen beim Abtreiben verflüchtigt, theils zieht sich dasselbe, aber weniger als Silber, in die Kapelle. Aus einer grossen Anzahl von Versuchsresultaten fand Rössler, dass unter sonst gleichen Umständen geringhaltige Goldproben, welche mit viel Blei abgetrieben werden müssen, etwas schlechter auskommen, als hochhaltige, und dass, wenn bei der Feingoldprobe Goldverlust und Silberrückhalt sich ausgleichen, bei allen geringeren Proben der Verlust überwiegt.

Ausser in den angeführten Punkten können Fehler entstehen, wenn Blei und Zusatzsilber nicht frei von Gold sind und das Auswaschen und Glühen der Röllchen nicht mit der gehörigen Sorgfalt geschieht.

Zur Nachweisung eines Silbergehaltes in den Goldröllchen muss man eine Partie derselben in verdünntem Königswasser an einem dunklen Orte langsam in der Kälte auflösen, wobei sich etwas Chlorsilber absetzt. Dieses würde bei Anwendung heissen concentrirten Königswassers in Lösung bleiben. Enthält die zu untersuchende Legirung wenig oder gar kein Kupfer, so ist der Kapellenraub an Gold geringer und der Silberrückhalt erscheint daher weniger vermindert, als bei kupferhaltigem Golde, wozu auch noch die grössere Masse mitwirkt, welche weder verhältnissmässig so viel auf der Kapelle einbüsst, noch auch so leicht von Silber befreit werden kann.

Controlproben.

Zur Bestimmung des Silberrückhaltes führt man Controlproben aus, indem man chemisch reines Gold, Silber und Kupfer im Verhältnisse der Zusammensetzung der zu untersuchenden Legirungen abwägt, mit derselben Menge Blei auf gleichen Kapellen wie letztere in gleicher Weise abtreibt und überhaupt ganz so verfährt, wie bei den eigentlichen Proben. Das Mehrgewicht des Goldes ergiebt dann den Silberrückhalt, welcher in Abzug zu bringen ist. Bodemann konnte denselben bei 10 Min. langem Kochen nicht unter $^1/_8$ Grän pro Mark Gold = $^1/_2$ Tausendstel herabbringen. Da schon geringe Spuren von Blei und Wismuth (nach Hatchett[1]) schon 0.521 Tausendstel) Gold spröde machen, so entstehen bei Anwendung solchen scheinbar reinen Goldes zur Legirung mit Silber behufs der Controlproben spröde Legirungen, welche beim Ausplatten Risse erhalten. Man vermeidet dieses, wenn man 500 mg hochfeinem Golde 20—25 mg Kupfer zusetzt und mit der $2^1/_2$ fachen Menge Silber und $2^1/_2$—3 g Blei abtreibt, und hält man sich zweckmässig kleine Kupferstückchen von diesem Gewichte vorräthig.[2])

Nach Percy lässt sich der wirkliche Goldgehalt x einer zu untersuchenden Legirung bei Anstellung einer Controlprobe mit fast reinem Golde (absolut reines Gold lässt sich nicht erzielen) in 1000 Thln. nach folgender Formel finden:

$$x = p - \frac{a\,k}{1000} \pm b,$$

1) B. u. h. Ztg. 1880, S. 277. 2) Dingl. 119, 112 (Levol). B. u. h. Ztg. 1880, S. 411 (Bock); 1881, S. 3 (v. Riemsdijk).

worin bezeichnet: p das Gewicht des bei der Hauptprobe erhaltenen Goldes; a das Gewicht des fast reinen Goldes zur Controlprobe in Tausendtheilen, welches annähernd = x ist. b der Verlust (—) oder Zuwachs (+) des Goldes a in Tausendthl.; k die Abweichung des Controlgoldes von der absoluten Reinheit. Ist z. B. p = 917.1, a = 920, b = 0.3 Zuwachs und k = 0.1 Tausendstel, so hat man

$$x = 917.1 - \frac{920 \times 0.1}{1000} - 0.3 = 916.708 \text{ Tausendstel.}$$

Nimmt man a = x, so ist

$$x = \frac{p \pm b}{1 + \frac{k}{1000}} = \frac{917.1 - 0.3}{1 + \frac{0.1}{1000}} = 916.708 \text{ Tausendstel,}$$

woraus sich ergiebt, dass, obgleich a nicht ganz gleich x ist, doch kein merklicher Irrthum begangen wird.

Die Grösse des durch b repräsentirten Uebergewichtes hängt, wie schon bemerkt und nach Percy, gewöhnlich von einem Rückhalte an Silber im Golde und einem Verluste an letzterem aus verschiedenen Ursachen ab, z. B. von der Hitze im Ofen, namentlich aber von einem Kupfergehalte. Bei allen goldreichen Legirungen, die nur mit geringen Mengen Blei abzutreiben sind, ist das Uebergewicht gering; bei viel Kupfer erhält man ein negatives Resultat, weil mehr Gold in die Kapelle geht, und für Legirungen mit 60—70 Proc. Gold ist das Uebergewicht gleich null, wie folgende Tabelle von Pelouze und Fremy[1]) erweist:

Wirklicher Gehalt der Legirung.	Erfolgtes Korn.	Differenz.
900	900.25	+ 0.25
800	800.50	+ 0.50
700	700.00	0.00
600	600.00	0.00
500	499.50	— 0.50
400	399.50	— 0.50
300	299.50	— 0.50
200	199.50	— 0.50
100	99.50	— 0.50

In der königlichen Münze in London hat man zu drei Malen jedesmal 7.074 Grains oder 916.7 Thle. reines Gold und 0.643 Grains oder 83.3 Thle. Kupfer mit 19 Grains Silber und 62 Grains Blei, welche Verhältnisse die Zusammensetzung der Standardlegirung repräsentiren, abgetrieben und in Platingefässen geschieden, und zwar die eine Partie ist bei niedriger Temperatur, die zweite bei der Temperatur der gewöhnlichen Goldproben und die dritte bei etwas höherer Temperatur abgetrieben. Die erste Partie zeigte 0.05 Tausendstel Uebergewicht, die beiden anderen resp. 0.1 und 0.37 Tausendstel Verlust. Nach Ermittelung des Silberrückhaltes in den Goldlöckchen der ersten und zweiten Reihe ergab sich ein Goldverlust von resp. 0.645 und 0.723 Tausendstel, wonach der Silberrückhalt in beiden Theilen differirt. Dieser Verlust erscheint beträchtlich, es ist aber zu bemerken, dass der Silberverlust bei gut geleiteter Cupellation wohl 12 mal so gross ist.

1) Traité de Chimie, 3. édit. 1865, III, 1230.

Barton hat durch Versuche nachgewiesen, dass bei Goldsilberlegirungen ohne Kupfer der Goldverlust auf der Kapelle von der Quantität Gold in der Probe derart abhängt, dass unter gleichen Umständen, bei derselben Temperatur und derselben Säure das Uebergewicht mit dem Goldgehalte zunimmt.

Die englische Bank hat 20 Goldbarren von 6 Probirern untersuchen lassen; das Maximum der Differenzen variirte zwischen $^2/_{10000}$ und $^1/_{1000}$, die grösste Differenz bei ein und demselben Barren zwischen $^{77}/_{100000}$ bis $^{17}/_{100000}$.

Nach Stas ist die Probe genau innerhalb der Grenzen von $\pm$ 0.0001, so dass der ganze Fehler 0.0002 nicht überschreitet.

Modificationen.

Manche Probirer kochen nur zweimal mit Salpetersäure und machen jedesmal eine Controlprobe, um den Silberrückhalt in Abzug bringen zu können. Im ersteren Falle wird dann auch wohl die Flüssigkeit von der zweiten Kochung zur ersten der folgenden Probe verwandt, die zweite Kochung aber mit frischer concentrirter Säure vorgenommen (Londoner Münze). — Zuweilen kocht man nur ein- oder zweimal und zieht, ohne eine Controlprobe zu machen, von dem Golde eine durch besondere Proben gefundene Menge ($^1/_4$ Grän = 1 Tausendtheil) ab, welche durch die dritte Kochung weggenommen sein würde. Dieses Verfahren ist aber unzuverlässig, wenn man die Verschiedenheit der Metalllegirung, der Dichtigkeit der quartirten Goldröllchen, des Silbergehaltes u. s. w. ohne gemachte Vorprobe ausser Acht lässt. Neuerdings sind die Beimischungen des Goldes mannigfaltiger geworden, man findet darin zuweilen einen Gehalt an Pt, Pd, Ir, Rh, Ni u. s. w., welche Metalle man in den kleinsten Quantitäten nicht immer erkennt, die aber auf die Abscheidung des Silbers vom Golde durch Salpetersäure von wesentlichem Einflusse sind, namentlich einen ungleichmässigen Silberrückhalt veranlassen, wenn man nur einmal mit Säure kocht.

Gasrückhalt.

b) In Folge eines Rückhaltes an Gas in den geglühten Goldröllchen. Varrentrapp und Graham[1]) haben darauf aufmerksam gemacht, dass ein nicht stark geglühtes Röllchen nach dem Glühen in 10 000 Thln. 2 Thle. Gas enthielt, was aber bei vergleichenden Controlproben mit reinem Golde auf das Proberesultat keinen merklichen Einfluss ausübte.

Platin, Iridium, Rhodium u. Osmiridium im Golde.

c) In Folge eines Gehaltes an Platin, Iridium, Rhodium und Osmiridium, welcher zum Theil weder auf der Kapelle, noch durch Salpetersäure auf gewöhnlichem Wege abgeschieden werden kann.

Platin.

α) Bei einigen Tausendtheilen Platin erscheinen die abgetriebenen Goldkörner oberflächlich krystallinisch oder rauh, bei grösserer Menge grau mit schwarzen Flecken, nicht abgegangen, platt gedrückt oder formlos ausgebreitet und die Röllchen haben eine blasse gelbgraue Farbe. In geringer Menge vorhanden schadet das Platin der Goldbestimmung nicht, indem es sich in Verbindung mit viel Silber in Salpetersäure auflöst und eine wasserhelle Lösung giebt. Erscheint diese gelblich, so rührt dies von Palladium her. In der salpeter-

1) Phil. Transact. 1866, p. 433.

sauren Silberlösung kann man das Platin auf die Weise nachweisen, dass man entweder Kochsalz hinzufügt, das gefällte Chlorsilber abfiltrirt, aussüsst, das Filtrat mit Salmiaklösung zur Trockne dampft, die trockene Masse mit absolutem Alkohol auswäscht und den rückständigen gelben Platinsalmiak durch Glühen in Platinschwamm verwandelt; oder man dampft die Platinsilberlösung sofort zur Trockne, schmilzt die trockene Masse mit Borax bei allmählich steigender Hitze auf ein Platinsilberkorn und scheidet dieses nach § 160 mittelst Schwefelsäure. In nicht zu sauren, alkoholfreien Gold- und Platinauflösungen giebt sich ein Palladiumgehalt an dem gelben Niederschlage zu erkennen, der mit Quecksilbercyanid entsteht.

Bei einem grösseren Platingehalte im Golde (über 3—4 Proc.) treten die oben angegebenen Erscheinungen beim Abtreiben in verstärktem Maasse hervor; selbst bei höherer Temperatur geben die Proben keinen Blick. In solchem Falle treibt man das Goldplatinkorn mit dem 3fachen Inquartationssilber und etwas Blei ab, wobei man die Kapelle kurz vor dem Blicke etwas rütteln muss, damit die Masse nach Aufsaugung der letzten Glättetheile von der Kapelle erstarrt und eine gleichmässigere Legirung giebt. Das Korn wird ausgeplattet und wie eine Goldprobe (S. 372), nur länger, mit Salpetersäure gekocht, wobei sich neben allem Silber der grösste Theil des Platins in der Säure auflöst. Um letzteres bis auf Spuren, z. B. bei 10 Proc. Platingehalt, aus dem Goldröllchen zu entfernen, muss die Operation des Beschickens mit Silber und des Behandelns mit Salpetersäure so oft (bei viel Platin etwa bis 5mal) wiederholt werden, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmende Resultate geben.

Ist zu viel Beschickungssilber genommen, so wird sowohl das Gold, als der nicht auflösliche Theil des Platins von der Säure in so feine Theile zerrissen, dass sie in der Flüssigkeit schwimmen bleiben, dieselbe braun färben und sich ohne Filter nicht sammeln lassen. Man muss dann entweder durch verminderte Silberbeschickung oder durch Zusatz von chemisch reinem Golde, welches demnächst wieder in Abzug gebracht wird, das Zerfallen des Röllchens zu verhindern suchen. Ein Zusatz von feinem Silber und feinem Golde wird auch dann nöthig, wenn der Platingehalt so bedeutend steigt, dass die Röllchen von der Säure wenig oder gar nicht angegriffen werden. Es fehlt noch an genauen Daten über das zur Auflösung des Platins erforderliche beste Verhältniss an Silber. Zu platinreiches Gold wird häufig von Münzen gar nicht angenommen. (Ueber die Löslichkeit von Platinlegirungen in Salpetersäure s. Platin.)

Nach Pettenkofer[1]) trägt ein Platingehalt im Golde, der in fast allem Scheidegolde einige Tausendstel ausmacht, zur Steigerung des Silberrückhaltes bei, macht auch das Gold spröder. Durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder Natron in einem Platin- oder Porzellantiegel und Auswässern der Masse lässt sich fast alles Silber als Silbervitriol ausziehen. Das Platin kann man durch Schmelzen des Goldes mit Salpeter als Platinoxydkali ausziehen, wobei aber auch ein

1) Bgwfd. 12, 4, 38; 13, 180. B. u. h. Ztg. 1847, S. 710, 745.

nicht unbedeutender Goldabgang stattfindet. Platin disponirt Gold zur Oxydation, durch Silber wird ersteres davor geschützt.

Rhodium u. Iridium.

β) Rhodium und Iridium geben sich an schwarzen Flecken auf der Oberfläche der abgetriebenen Körner und Goldröllchen, häufig erst mit Hilfe eines Vergrösserungsglases zu erkennen. Bisweilen sind dieselben aufgeplatzt und es zeigt sich unter der Aufplatzung ein schwarzes Pulver.

Zur Abscheidung des Iridiums löst man die Röllchen in Königswasser, verdünnt, filtrirt vom Iridium ab und fällt das Gold aus der Lösung durch frisch bereiteten Eisenvitriol (S. 163). Rhodium löst sich bei vorherrschendem Golde auch in Königswasser, wird aber nicht durch Eisenvitriol gefällt. d'Hennin[1]) will das Iridium durch Schmelzen von 12.5 g iridhaltigem Golde mit 3 g arsensaurem Natron, 18 g schwarzem Flusse und 20 g Fluss aus einem Gemenge von Borax, Weinstein, Bleiglätte und Kohle in einer Eisen und Arsen enthaltenden Speise abscheiden, während sich Gold und Silber im Blei ansammeln.

Bei einem Rhodiumgehalte allein vereinigt man das Gold mit 3 bis 4 Thln. Silber, scheidet in gewöhnlicher Weise Silber durch Salpetersäure ab und schmilzt das gut ausgesüsste und getrocknete poröse Röllchen mit saurem schwefelsaurem Natron in einem Platinschälchen, wobei sich das Rhodium unter lebhafter Entwickelung von schwefliger Säure und Bildung eines dunkelrothen bis schwarzen Salzes neben dem Rückhalte von Silber löst.

Nachdem man die flüssige Salzmasse vom Golde auf eine reine Eisenplatte abgegossen, schmilzt man dasselbe wiederholt mit saurem schwefelsaurem Natron, bis das flüssige Salz nur noch wenig gefärbt ist. Dann wird dasselbe abgegossen, das Goldröllchen einige Male mit destillirtem Wasser ausgekocht, getrocknet und geglüht. Man versichert sich von der völligen Entfernung des Rhodiums noch dadurch, dass man das Gold wieder mit dem 3fachen Silber beschickt und weiter wie vorhin verfährt. Erleidet das Goldkorn keinen Gewichtsverlust und wurde das Natronsalz nicht mehr gelb gefärbt, so ist kein Rhodium mehr vorhanden.

Osmiridium.

γ) Osmiridium[2]) ist unregelmässig im Golde vertheilt, ohne damit legirt zu sein, und setzt sich zu Boden, wenn man das geschmolzene Gold einige Zeit der Ruhe überlässt. Zur Abscheidung des Osmiridiums und anderer Glieder der Platingruppe aus Gold dient zweckmässig die Elektrolyse, von welcher später noch die Rede sein wird.

Palladium.

δ) Palladium geht mit dem Silber in Lösung, wenn man palladhaltiges Gold mit dem 3fachen Silber beschickt und sonst wie bei einer Goldprobe verfährt. Das zurückbleibende Gold wird gewogen, aus der verdünnten Lösung das Silber durch Kochsalz und das Palladium durch Zink metallisch gefällt.

Blicken des Goldes.[3])

Werden nach van Riemsdijk 500 mg reines Gold mit 1—2 g Blei oder 500 mg Gold mit 50 mg Kupfer und 4.5—5 g Blei bei einer den Schmelzpunkt des Goldes übersteigenden Temperatur abgetrieben

---

1) Dingl. 137, 443. 2) B. u. h. Ztg. 1880, S. 277, 411. 3) Ebend. 1880, S. 247, 275; 1881, S. 2 (van Riemsdijk); 1880, S. 409 (Bock).

und lässt man das flüssige Metall nach dem vorsichtigen Herausnehmen der Kapelle aus der Muffel, so dass die Kapelle keinen Stoss oder keine heftige Bewegung **erhält, gleichmässig abkühlen**, so ändert das Korn bis zum Erkalten fast unter Rothgluth und Dunkelwerden seinen Zustand nicht. Dann aber entwickelt der Regulus plötzlich ein lebhaftes Licht von hellgrüner Farbe (Blicken, Aufleuchten, flashing), indem eine heftige Wärmeentwickelung das Metall bis auf seinen wirklichen Schmelzpunkt (Hellkirschroth) erhitzt, verliert allmählich die latente Schmelzungswärme und beginnt zu erstarren. v. Riemsdijk erklärt diese Erscheinung durch die Ueberschmelzung, welcher das Gold und seine Legirungen mit Kupfer ausgesetzt worden, wenn man sie dem Abtreiben bei hoher Temperatur mit Blei im Ueberschusse unterworfen hat. Unter Ueberschmelzung versteht man das Flüssigbleiben eines Körpers unter seinem Schmelzpunkte. Es giebt eine Temperaturgrenze, die das noch flüssige Metall beim Erkalten nicht überschreiten kann, ohne seine ganze latente Schmelzwärme plötzlich abzugeben, die den erkalteten Regulus bis auf seine wirkliche Schmelztemperatur wieder erwärmt, welche für Gold und seine Legirung mit Silber über 1000° C. liegt. Silber, Kupfer, Wismuth, Palladium und Platin verhindern das Eintreten dieser Erscheinung nicht, wohl aber schon geringe Mengen von Iridium, Rhodium, Osmium und Osmiridium, indem letztere Metalle sich mit dem Golde gar nicht oder schwierig zu chemischen Verbindungen vereinigen oder durch Entwickelung von Gasblasen, etwa Sauerstoff, ein Sprudeln der Masse verursachen und dadurch die erforderliche Ruhe der Moleküle aufheben. Es lässt sich dieses Verhalten zur Erkennung der Gegenwart dieser Metalle benutzen, nämlich das Fehlen des Blickens, das brillante und unebene Aussehen der Könige und das Sprudeln des flüssigen Metalles vor dem Festwerden.

Gold, welches den Blick gezeigt hat, ist weich, dehnbar und streckbar; verhindert man das Ueberschmelzen, z. B. durch Berührung des flüssigen Goldes mit einem Stückchen festen Goldes, bevor der flüssige Regulus durch Erkalten die normale Erstarrungstemperatur erlangt hat, oder durch vorherige Zumischung von Spuren von Iridium, Osmirid u. s. w., — so zeigt sich das nicht geblickte Gold mehr oder weniger spröde infolge eines geringen Bleirückhaltes (Wismuth verhält sich ebenso), welcher nicht bleibt, wenn das Gold geblickt hat. Schon 0.521 Tausendstel Blei und Wismuth vernichten dann die Dehnbarkeit des Goldes. Solches Gold lässt sich geschmeidig machen, wenn man das Korn auf einer neuen Kapelle schmilzt und etwa 50 mg Kupferchlorid hinzufügt, wo sich dann Wismuth und Blei an Chlor gebunden verflüchtigen. Während nach Bock das Fehlen der Ueberschmelzung und die damit verbundene Sprödigkeit des Silbergoldes nur allein Spuren von Blei oder Wismuth zuzuschreiben ist, so sind nach Riemsdijk die Körner nur dann vollkommen geschmeidig, wenn sie infolge von Ueberschmelzung den Blick, das Aufleuchten, gezeigt haben.

Goldhaltiges Silber.

149. Staubprobe für goldhaltiges Silber (Güldischprobe). Enthält die Legirung auf 1 Thl. Gold mehr als 3 Thle. Silber, so erfolgt bei Behandlung derselben mit Salpetersäure das Gold in Pulverform, z. B. schon bei dem Verhältnisse von 1 : 4. Der Silberrückhalt

im Staubgolde hängt auch hier von dem Silberverhältnisse ab und hat letzteres darauf Einfluss, ob man ein oder mehrere Male mit Säure kochen muss. Erfahrungsmässig genügt zur Erhaltung richtiger Resultate ein einmaliges Kochen mit concentrirter Salpetersäure, wenn auf 1 Gold wenigstens 8 Silber vorhanden sind; ist das Silberverhältniss geringer, so muss man den Goldstaub noch 2 mal in starker Säure kochen oder die Legirung mit einer passenden Menge goldfreiem Silber und Blei auf der Kapelle vereinigen. Bei einem Kupfergehalte muss die Legirung zuvor mit der hinreichenden Menge Blei (S. 369) abgetrieben werden, und zwar in um so niedrigerer Temperatur, je mehr der Silbergehalt vorwaltet.

Bei sehr zurücktretendem Goldgehalte einer Silberkupferlegirung sind folgende Bleimengen anzuwenden:

In 1000 Thln. Ag	In 1 Mark Ag	Bleimultiplum
1000—950	15 Loth 9 Grän	4
950—900	14 „ 9 „	6
900—850	13 „ 9 „	8
850—750	12 „ — „	12
750—650	11 „ — „	14
650—0	10 und weniger	16

Verfahren.

Diese Probe kann mit Barrensilber oder mit güldischen Silberkörnern von Erzproben u. s. w. (S. 359) anzustellen sein.

Barrenprobe.

Man nimmt von dem Barren oben und unten eine Aushiebprobe von 5 g an entgegengesetzten Seiten, plattet die Proben aus, zerschnitzelt sie, wägt 500 Tausendstel (0.5 g) doppelt ein, treibt mit der 8 fachen Menge Silber (wenn nicht schon hinreichend Silber vorhanden ist) und der nach einer Vorprobe (S. 365) zu ermittelnden Bleimenge (s. vorstehende Tabelle) im Münzofen (S. 52) ab, plattet das Korn durch Hammer oder Walzwerk aus, kocht bei geringeren Goldgehalten mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., bei grösseren, z. B. bei 100 Tausendstel, mit solcher von 1.3 spec. Gew. in einem Kölbchen (S. 372) bis zum Verschwinden der Dämpfe von salpetriger Säure, wobei man wohl zur Vermeidung des Stossens eine verkohlte Erbse oder ein solches Pfefferkorn in die Säure gethan hat. Erscheint die Flüssigkeit von schwimmenden, nicht fällbaren Goldtheilchen trübe, was natürlich zu Goldverlusten führt, so ist häufig die Ursache hiervon, vorzüglich bei sehr geringen Goldgehalten im Silber, eine zu starke Salpetersäure. Zur Ersparung von frischer Säure und um den Goldstaub mehr zum Klumpen zu bringen, so dass er sich besser sammeln und abspülen lässt, wendet man als Auflösungsmittel wohl die vom Golde abgegossene salpetersaure Silberlösung an, welche immer noch viel überschüssige Säure enthält. Man macht aus dieser silberhaltigen Salpetersäure eine schwächere und eine stärkere Mischung, erstere für arme, letztere für reiche Proben. Es ist beim Kochen immer abzuwarten, bis dasselbe aufhört und ein durch plötzliche Dampfentwickelung verursachtes Aufstossen eintritt, welches als Beweis dient, dass der die Dampfentwickelung befördernde Auflösungsprocess aufgehört hat.

Ist dieses der Fall, so lässt man sich zunächst das im Pulver oder in braunen oder schwarzen Flocken abgeschiedene Gold gehörig absetzen, indem man bei mehr Proben die Kölbchen wohl in ein aus zwei dreh-

baren Holzscheiben gebildetes Stativ stellt, giesst nach dem Klären die Flüssigkeit vorsichtig in eine Porzellanschale oder einen Tassenkopf ab, spült, wie bei Röllchen, 3 mal mit heissem destillirten Wasser nach, kippt den mit Wasser gefüllten Kolben in einen kleinen spitzen, sehr glatten, unglasirten Thontiegel (oder einen kleinen halbkugelförmigen Porzellantiegel) um, stellt die Tiegel mit Kölbchen in das rotirende Stativ, wartet, wohl unter Klopfen an denselben, bis alle Goldtheilchen herunter gefallen, zieht die Kolben seitlich von den Tiegeln ab, giesst das im Tiegel befindliche Wasser an einem Stäbchen ab, trocknet den bedeckten Thontiegel vor der Muffel (den bedeckten Porzellantiegel, welcher das Wasser nicht aufsaugt, sehr vorsichtig, z. B. im Stubenofen) und glüht ihn dann so stark, dass sich demnächst das zu einer schwammigen Masse zusammengesinterte Gold leicht herausschütten lässt. Dasselbe wird besser in diesem Zustande (bis auf Zehnteltausendstel) verwogen, als zuvor mit etwas reinem Bleie auf der Kapelle zu einem Korne abgetrieben, wobei namentlich bei grösseren Goldgehalten ein Bleirückhalt im Korne bleiben kann. Ungerer[1]) empfiehlt, nach dem Abgiessen des Wassers den Goldstaub in einem Tropfen Quecksilber anzusammeln, das Amalgam auf einer Kohle oder Kapelle zu glühen und das Gold dann zu einem Korne zusammenzuschmelzen. Man wendet nach Ohl beim Kochen von Staubgold gebenden Legirungen statt der für Röllchen gebräuchlichen Kölbchen (Taf. VI, Fig. 108) besser solche mit engerem, etwa 6—8 mm weitem Halse an, bei welchen während des Abziehens vom Tiegel weniger leicht Luft durch den mit Wasser gefüllten Hals eindringt und dadurch einem Aufrühren der Goldstäubchen im Tiegel entgegengewirkt wird. Goldhaltiges Silber erscheint nach dem Abtreiben nicht so weiss, wie goldfreies, und spratzt weniger leicht.

Bei einem Platingehalte der Legirung, wo dann beim Abtreiben ein grauliches, krystallinisches Korn mit flachen Rändern erfolgt, muss das abgeschiedene Gold nochmals mit der 8 fachen Menge Silber und der 3 fachen Menge Blei abgetrieben, mit Säure gekocht und nöthigenfalls die Operation so lange wiederholt werden, bis das Gold ein constantes Gewicht zeigt.

Controlproben.

Es empfiehlt sich, auch bei diesen Proben von Zeit zu Zeit einige synthetische Versuche durch Legirung von reinem Golde mit reinem Silber auf der Kapelle auszuführen und das Verfahren zu prüfen. Kommt es auch auf eine genauere Bestimmung des Silbergehaltes an, so muss man bei vorhergegangenem Abtreiben den Kapellenzug (S. 328, 377) in Rücksicht ziehen, welcher durch eine Controlprobe, die in vorhinniger Weise angestellt wird, oder durch eine Gay-Lussac'sche oder Volhard'sche Silberprobe mit der Probelegirung ermittelt wird.

B. Goldscheidung mittelst Zinkes oder Cadmiums.

Vortheile.

150. Allgemeines. Diese Proben umgehen das Abtreiben und vermeiden deshalb die dabei entstehenden Verluste, können ausserdem

---

1) Dingl. 143, 464.

eine Ersparung an Zeit und Brennmaterial zulassen. Die Cadmiumprobe von **Balling** hat vor der Zinkprobe von **Jüptner** die Vorzüge, dass sie nicht, wie diese, spröde, sondern ausplattbare Legirungen und nicht staubförmiges, sondern cohärentes Gold giebt. Man hat jedoch auch bei letzterer Probe, welche hinsichtlich der Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt, Schwierigkeiten hinsichtlich der Erzielung einer cohärent bleibenden Goldmasse beim Kochen mit Salpetersäure gehabt.

Verfahren:

151. v. Jüptner's Zinkprobe.[1]) Man schmilzt die Legirung mit der 5—8fachen Menge Zink im Porzellantiegel unter einer Colophoniumdecke auf einem **Bunsen**'schen Brenner zusammen, löst die Legirung in Salpetersäure, decantirt, wäscht das Gold aus, trocknet und wägt dasselbe. Das Silber kann in der Lösung maassanalytisch mit Kochsalzlösung unter Anwendung von chromsaurem Kali als Indicator bestimmt werden. Bei Anwesenheit von **Zinn** oder **Platin** löst man das ausgeschiedene, damit verunreinigte Gold in Königswasser, fällt die Platinmetalle durch Salmiak, treibt das freie Chlor durch Kochen aus, reducirt das Gold mit einer gemessenen Menge von schwefelsaurer Eisenoxydulammoniaklösung von bekanntem Gehalte, titrirt den Eisenoxydulüberschuss mit Chamäleon und berechnet das Gold aus der Menge des zur Reduction desselben verbrauchten Eisenoxyduls. Man kann das Silber auch nach **Volhard**'s Methode bestimmen (S. 348). Die spröde Zinklegirung lässt eine Bestimmung des Goldes in Röllchenform nicht zu. Es entsprechen 3 Gewichtsthle. Eisensalz 1 Gewichtsthl. Gold ($2\,Au\,Cl_3 + 6(Fe\,O, S\,O_3) = 2\,Au + Fe_2\,Cl_6 + 2\,Fe_2\,O_3, 2\,S\,O_3$).

Vorzüge.

152. Balling's Cadmiumprobe.[2]) Diese Probe gestattet nachstehende Vortheile vor der gewöhnlichen Quartationsprobe (S. 365): grössere Einfachheit, Ersparung von Zeit und Material, Wegfall des Abtreibens und der Goldverluste dabei, Benutzung des Porzellantiegels statt der Kapelle, welcher eine ganze Reihe von Schmelzungen aushält, Entbehrlichkeit des Ausplattens, Glühens und Auswalzens der Goldsilberlegirung, sowie die Möglichkeit, das Silber gleichzeitig nach obigem Verfahren wie bei der Zinkprobe zu bestimmen.

Verfahren.

Man wägt 500 Tausendthle. (250 mg) Legirung doppelt ab, thut jede Abwage mit der $2^1/_2$fachen Menge Cadmium in einen Porzellantiegel, indem man in demselben zuvor ein Stückchen Cyankalium über der Gas- oder Spiritusflamme geschmolzen hat, schmilzt einige Minuten, lässt den Tiegel abkühlen, löst die Cyankaliummasse in heissem Wasser, wirft die beiden Körner in einen langhalsigen Lösekolben, in welchem sich Salpetersäure von 1.3 spec. Gew. befindet, erhitzt unter Zusatz einer verkohlten Erbse etwa 1 Stunde, giesst die Lösung ab, kocht 10 Minuten mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gew., giesst ab, spült mit heissem Wasser aus, kocht 5 Minuten mit Wasser, giesst dasselbe ab, stülpt das mit Wasser gefüllte Kölbchen in einen Thontiegel um, trocknet, glüht stark und wägt die Goldkörner. Wesentlich ist das Auskochen des mit Säure behandelten Kornes während 5 Minuten mit

1) **Fresen.** Ztschr. 1879, S. 104. 2) Oest. Ztschr. 1879, Nr. 50; 1881, Nr. 3 (**Balling**); 1880, Nr. 14 (v. **Jüptner**). **Dingl.** 236, 323 (**Kraus**).

Wasser, um einen Cadmiumrückhalt im Golde als Nitrat zu vermeiden. Da bei diesem Kochen mit Wasser die Körner leicht zerspringen, so vermeidet man dieses, wenn man das erstemal mit Säure von 1.2 spec. Gew., dann noch 2 mal mit solcher von 1.3 spec. Gew. kocht. Die Probe ist anwendbar bei Goldsilber- und Goldkupferlegirungen und ein separates Abtreiben zur Entfernung des Kupfers nicht erforderlich; bei bekanntem Goldgehalte genügt die $2^1/_2$ fache Menge fremder Metalle (Silber und Cadmium oder Kupfer und Cadmium) zur Erzeugung eines zusammenhängenden Goldkornes, und braucht man in diesem Falle nur jene Menge Cadmium zuzusetzen, welche zu dem $2^1/_2$ fachen Gewichte der in Lösung gehenden Metalle fehlt. Bei Versuchen mit reinem Golde differirten die Proberesultate erst in der 3. oder 4. Decimalstelle. Ein nicht über 1 Proc. betragender Platingehalt ist nicht schwieriger zu entfernen, als aus silberreichen Goldsilberlegirungen. Bei mehr Platin oder Anwesenheit von Platinmetallen, Antimon und Zinn verfährt man wie bei der Zinkprobe (S. 385).

---

2. Capitel.

Sonstige Goldlegirungen.

Sonstige Legirungen.

153. Probirverfahren. Ausser den Legirungen des Goldes mit Silber allein oder gleichzeitig mit Kupfer kommen noch folgende vor:

1) Gold und Kupfer. Durch Abtreiben mit Blei lässt sich das Kupfer nicht vollständig entfernen (S. 368), wohl aber, wenn man die Legirung mit der 3 fachen Menge Silber (vom Golde) beschickt und sonst wie bei einer Goldprobe verfährt.

2) Gold und Quecksilber. Man destillirt das Quecksilber in einer Glasretorte ab und siedet den Rückstand bei ganz allmählich steigender Temperatur mit 8 Thln. Kornblei an (S. 356).

3) Goldhaltiges Eisen, Stahl u. s. w. Man löst in Salpetersäure, dampft zur Trockne und siedet die trockene Masse mit 8—12 Thln. Kornblei und Borax an.

4) Gold und Blei oder Wismuth. Bei grösserem Goldgehalte wird direct abgetrieben, bei geringerem concentrirt man zuvor mehrere Proben auf dem Ansiedescherben zu einem König (S. 297).

5) Gold mit Palladium, Rhodium und Iridium. Hiervon war schon S. 381 die Rede; die Probirmethoden für Legirungen des Goldes mit Platin werden bei letzterem angegeben werden.

6) Gold, Platin und Kupfer. Man beschickt mit der doppelten Menge Silber von der des Goldes und Platins und treibt bei der höchsten Temperatur des Muffelofens ab mit einer Bleimenge, welche sich nach der Zusammensetzung der Legirung und der anzuwendenden Temperatur richtet. Erfahrungsmässig kann das Kupfer vollständiger entfernt und der Silberverlust geringer werden bei Anwendung hoher Temperatur und von möglichst wenig Blei, als wenn man mehr Blei

bei niedrigerer Temperatur anwendet. Bei einer Legirung von 100 Au, 100 Pt, 250 Ag und 550 Cu sind 14 Thle. Blei, bei 20 Au, 200 Pt, 580 Ag und 200 Cu 8 Thle. Blei bei hoher Temperatur erforderlich. Damit kein Blei zurückbleibt, muss der König nach dem Blicken noch einige Minuten in der Muffel bleiben. Bei einem Platingehalte im Goldsilberkönige, z. B. von 2 Proc., wird der König platt, wenn die Temperatur beim Abtreiben niedrig, und beim Behandeln desselben mit Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, der König ist weniger glänzend, treibt weniger lebhaft und länger. Bei gutgetriebenen Proben ist der Rand dicker und runder, als bei Goldsilber allein, die Farbe sticht meist ins Gelbliche und die Oberfläche ist ganz oder theilweise krystallinisch, welche Erscheinungen schon bei 0.01 Proc. Platin im Golde hervortreten. Bei mehr als 10 Thln. Platin auf 90 Thle. Gold zeigt nach der Behandlung der Legirung mit Salpetersäure das Goldkorn beim Glühen eine blassgelbe oder unreine Silberfarbe.

VI. PLATIN.

Probirmethoden.

154. Allgemeines. Die hierher gehörigen Proben erstrecken sich auf die Untersuchung der Platinerze und der Platinlegirungen auf ihren Platingehalt. Früher bediente man sich hierzu nur des nassen Weges; durch die neueren wichtigen Forschungen Deville's und Debray's sind jedoch auch Probirmethoden auf trockenem Wege aufgefunden.

Platin schmilzt nach älteren Angaben bei 2534° C., nach Debray bei 2000°, nach Becquerell bei 1460—1480°, nach Violle bei 1775° (Pd bei 1500°), nach Schertel bei 1775° C.

---

1. Capitel.

Proben für Platinerze.

Platinerze.

155. Allgemeines. Die Platinerze bestehen aus gediegen Platin (Platinsand), welches in Verbindung mit Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Eisen und Kupfer, seltener Blei und Silber in Form von Körnern, feinen Blättchen oder Sand in aufgeschwemmtem Lande oder dem Sande der Flüsse vorkommt und als Gemengtheile Osmirid, Gold, Titan-, Chrom- und Magneteisenstein, Serpentin, Spinell, Zirkon, Quarz u. s. w. enthält. Die Erze kommen meist nur im aufbereiteten Zustande (rohe Platina) zur Untersuchung, wobei denselben wohl das Gold durch Quecksilber und das Eisenerz durch Magnete zuvor entzogen wird.

Solche Erze können auf trockenem und nassem Wege oder durch eine Combination beider auf ihren Platingehalt probirt werden.

Ausser den Erzen kommen auch wohl die bei Verarbeitung der Erze erfolgenden Rückstände (Platinrückstände) zur Untersuchung, welche die ungelöst bleibenden Platinmetalle, hauptsächlich aber Osmirid und Sand enthalten.

156. Trockene Proben.

Probe für Platinsand.

A. Die von Deville und Debray[1]) angegebene Probe für Platinsand umfasst nachstehende Operationen:

Goldbestimmung.

1) Goldbestimmung. 10 g Platinsand werden mehrere Stunden mit kleinen Quantitäten siedenden Quecksilbers behandelt, mit reinem und heissem Quecksilber ausgewaschen, das Goldamalgam geglüht und das zurückbleibende Gold gewogen, wobei dessen Menge etwas zu gering, aber hinreichend genau gefunden wird.

Sandbestimmung.

2) Sandbestimmung. In einen mit Borax glasirten hessischen Tiegel thut man 7—10 g reines gekörntes Silber, darauf 2 g Erz, dann 10 g geschmolzenen Borax und obenauf ein Stückchen Holzkohle. Man bringt die Masse unter Umrühren in vollständigen Fluss, wobei der Sand vom Borax verschlackt und alle edlen Metalle vom Silber aufgenommen werden. Der Sandgehalt ergiebt sich dann aus der Gewichtsdifferenz.

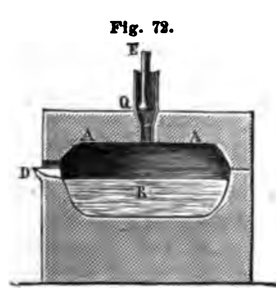
Platinbestimmung.

3) Bestimmung des Platingehaltes. Man bringt ein Gemenge von 50 g Erz mit 75 g Kornblei und 50 g Bleiglanz in einem hessischen Tiegel zum Schmelzen, fügt 10—15 g Borax hinzu und steigert die Temperatur unter stetem Umrühren mit einem Pfeifenrohre bis zur Schmelzhitze des Silbers. Sind keine Platinkörner mehr zu bemerken, so trägt man bei gesteigerter Temperatur allmählich 50 g Bleiglätte in den Tiegel, wobei das vom Bleiglanze geschwefelte Eisen und Kupfer oxydirt und dann verschlackt wird. Man hört mit dem Zusatze an Bleiglätte auf, wenn keine schweflige Säure mehr entweicht und das zum Umrühren dienende Pfeifenrohr von der überschüssigen Bleiglätte angegriffen wird. Platin mit seinen Begleitern (Palladium, Rhodium, Iridium), sowie Osmirid sammeln sich im Blei, letzteres am tiefsten Punkte in demselben an. Nach dem Erkalten des Tiegels wird der etwa 200 g wiegende König entschlackt, rein geputzt, der Osmirid enthaltende untere Theil, etwa $^1/_{10}$, abgesägt und das Abgesägte gewogen. Der gepulverte obere spröde Theil und die Sägespäne werden zusammen gewogen und etwa $^1/_9$ davon bei der Schmelztemperatur des Goldes auf der Kapelle abgetrieben, wo dann schwammförmiges Platin mit noch 28 Proc. Blei zurückbleibt, welcher Gehalt durch Glühen auf einer neuen Kapelle auf 6—7 Proc. herabgeht. Um letzteren noch abzuscheiden, wird der Rückstand von der Kapelle entweder nach der im Grossen ausgeführten Methode von Deville und Debray in einem kleinen, mittelst Leuchtgas und Sauerstoffgas geheizten Kalkofen (Fig. 72, 73) gereinigt oder mit dem 5—6fachen Silber unter Bleizusatz abge-

1) Ann. de chim. et de phys. Tom. 56, p. 385. Dingl. 154, 130. B. u. h. Ztg. 1860, S. 256. Graham-Otto's Chemie 1863. Bd. 2, Abthlg. 3, S. 1077. Muspratt's Chemie 5, 1151.

trieben, aus dem Mehrgewichte des Silbers der Platingehalt in $^1/_9$ der Masse gefunden und dieser dann auf den ganzen oberen Theil nebst Sägespänen berechnet. Mittelst kochender Schwefelsäure kann das Silber vom Platin weggelöst werden.

Fig. 72.



A ausgehöhltes, aus zwei Theilen bestehendes Prisma von gebranntem Kalke zur Aufnahme des bleihaltigen Königs, mit Röhre *Q* zum Eintritt von Leuchtgas und Platinrohr *E* mit durchlöcherter Kugel zur Zuführung von gepresstem Sauerstoffe. *D* Ausguss. *K* Hülse von Eisenblech für den Kalk, mittelst Handhabe *S* an der Axe *L* behufs des Ausgiessens des Platins zu kippen. *B* flüssiges Metall.

Fig. 73.



Um nun auch das in dem abgesägten Theile vorhandene Platin in Anrechnung zu bringen, löst man das Blei durch die 10fache Menge Salpetersäure, mit gleichen Theilen Wasser verdünnt, weg, wäscht den aus körnigem Osmirid und sehr feinpulverigem Platin bestehenden Rückstand erst mit angesäuertem, dann mit destillirtem heissen Wasser durch Decantiren aus, trocknet, wägt und extrahirt aus der Masse durch heisses Königswasser das Platin. Das zurückbleibende gut ausgewaschene und getrocknete Osmirid wird gewogen und das Platin aus dem Verluste gefunden. Auch lässt sich aus dem Rückstande mittelst eines ganz dichten Seidensiebes das feine Platinpulver von dem körnigen oder schuppigen Osmirid trennen. Da Palladium, Osmium und Iridium stets eine constante Menge von 4—5 Proc. im Platin ausmachen, so zieht man von dem gefundenen Gewichte des letzteren 4—5 Proc. für jene Metalle ab.

Dieses Probirverfahren ergiebt den Platingehalt nicht minder genau, als eine Analyse auf nassem Wege.

Die Bestimmung der übrigen Platinmetalle erfordert complicirtere Operationen auf nassem Wege.[1])

Probe für Platinrückstände.

B. Probe für Platinrückstände.[2]) 50 g Platinrückstände werden je nach ihrem Sandgehalte mit 150—200 g Bleiglätte und je

1) Wöhler, Mineralchemie 1861, S. 95. 98. Muspratt's Chemie 5, 1239. 2) Wöhler, Mineralchemie 1861, S. 102. Graham-Otto's Chemie 1863, Bd. 2, Abthlg. 3, S. 1068.

nach dem Gehalte an Osmirid mit 50—100 g Blei unter Umrühren mit einem Pfeifenrohre 1/2 Stunde bei Rothglühhitze geschmolzen, der erfolgende König nach dem Entschlacken mittelst warmer Essigsäure und Bürste gereinigt, durch verdünnte Salpetersäure das Blei, Palladium und der grösste Theil des Rhodiums weggelöst, aus dem gut ausgewaschenen und gewogenen Rückstande durch Königswasser das Platin nebst etwas Iridium und Rhodium ausgezogen, das rückständige Osmirid gewogen und aus der Differenz das Gewicht des eine geringe Menge Rhodium und Iridium enthaltenden Platins gefunden.

157. Nasse Proben.

Goldfreie Erze.

1) Goldfreie Erze. 5—10 g Platinerz werden mit Salzsäure digerirt, der Rückstand ausgewaschen, nach und nach mit 10—15 Thln. Königswasser versetzt, welches aus 3 Thln. Salzsäure von 1.18 spec. Gew. und 1 Thle. Salpetersäure von 1.34 spec. Gew. bereitet worden, und so lange (an 8—12 Stunden) unter öfterem Abgiessen der gesättigten Lösung in einer Porzellanschale digerirt, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist, d. h. bei der neuen Digestion des ausgewaschenen Rückstandes mit Königswasser keine gelbgefärbte Lösung mehr entsteht. Nach Hess[1]) wird die Auflösung dadurch beschleunigt, dass man das Erz mit dem 2—4fachen Zink zusammenschmilzt, aus dem feingepulverten König erst durch verdünnte, dann durch stärkere Schwefelsäure das Zink, hierauf durch Salpetersäure Eisen, Kupfer und Blei auszieht und den Rückstand dann mit Königswasser behandelt. Ungelöst bleiben Osmirid, Körner von Titaneisen, Chromeisen, Quarz u. s. w., in Lösung gehen Platin, Iridium, Rhodium, Palladium u. s. w.

Man dampft nun die saure Lösung etwas, aber nicht zu stark ein und fügt absoluten Alkohol und so lange Salmiaklösung hinzu, als noch ein Niederschlag von etwas Iridium enthaltendem Platinsalmiak entsteht ($2\,NH_4Cl + PtCl_4$); bei zu starker Concentration scheidet sich mehr Iridiumsalmiak ab. Der Platinsalmiak wird mit kaltem Wasser oder besser mit 75—80grädigem Alkohol wiederholt ausgewaschen, das Waschwasser aufgehoben, ersterer getrocknet, gelinde geglüht und der entstandene iridhaltige Platinschwamm gewogen. Die ersten Auswaschwasser geben, bis auf 1/12 eingedampft, beim Erkalten Platin- und Iridiumsalmiak; die schwächeren beim Abdampfen und Glühen der trockenen Masse einen Rückstand, welcher nochmals wie rohes Erz behandelt wird, desgleichen der geglühte Platin- und Iridiumsalmiak.

Wird der iridhaltige Platinschwamm mit mit 4—5 Thln. Wasser verdünntem Königswasser bei 40—50° C. wiederholt digerirt, so löst sich nur Platin und aus der Lösung kann durch Salmiak reiner Platinsalmiak gefällt werden. Ein gleich reineres Platin erfolgt, wenn man die königsaure Lösung bis 35° B. verdünnt und so viel Kalkmilch zusetzt, dass die Lösung noch sehr schwach sauer bleibt. Es werden die Oxyde von Iridium, Rhodium, Eisen, Kupfer und zum Theil von Palladium gefällt und in Lösung bleiben Platin als Calcium-Platinchlorid, ein wenig Palladium und Spuren der anderen Platinmetalle. Die Lösung wird erst in einer Porzellanschale abgedampft, dann in einer

1) Dingl. 188, 270.

Platinschale völlig eingetrocknet, der in kleine Stücke zerschlagene Rückstand unter der Muffel zur Zersetzung des Platinsalzes calcinirt, aus der gepulverten Masse das Chlorcalcium anfangs mit Wasser, dann mit etwas Salzsäure ausgewaschen und der zurückbleibende Platinschwamm getrocknet und gewogen.

Auf elektrolytischem Wege fällt das Platin nach Luckow[1]) auch aus etwas sauren verdünnten Chloridlösungen, denen zweckmässig etwas Chlornatriumlösung zugesetzt wird, anfangs in regulinischer, später, wenn die Lösung sehr verdünnt worden, in fein vertheilter Form als Platinmohr, in letzterer Form auch aus den unlöslichen Doppelchloriden. Das Platingefäss zur Fällung überzieht man vorher inwendig mit einer dünnen Kupfer- oder Silberschicht.

Goldhaltige Erze.

2) Goldhaltige Erze.[2]) Zur Bestimmung des Gold- und Platingehaltes zersetzt man 5—10 g Erz durch Königswasser vollständig, dampft die Lösung unter Hinzufügung von Salmiaklösung im Wasserbade zur Trockne, zieht aus der trockenen Masse mittelst absoluten Alkohols, bis sich dieser nicht mehr färbt, Goldchlorid aus, scheidet aus der Lösung durch Eisenvitriol (S. 361) Gold ab, digerirt dieses mit reiner Salzsäure, filtrirt, wäscht aus und wägt dasselbe im getrockneten und geglühten Zustande. Sollte dasselbe nicht rein sein, so kann man es mit Quartationssilber und Blei abtreiben und aus dem Metallkorn das Gold durch Salpetersäure abscheiden (S. 372) oder auch das Gold, nachdem das Filter verkohlt, mit etwas Boraxglas im Sodapapiercylinder auf Kohle vor dem Löthrohre zu einem Korne zusammenschmelzen.

Der Rückstand von der Alkoholextraction, welcher das Platin als Platinsalmiak enthält, wird geglüht, die geglühte Masse mit Königswasser behandelt und aus der erfolgenden Lösung das Platin durch Salmiak in vorhinniger Weise (S. 390) gefällt.

Chlorgold und Chlorplatin lassen sich durch Schütteln mit Aether trennen, in welchem sich das Chlorgold löst, Chlorplatin nur wenig.[3])

---

2. Capitel.

Proben für Platinlegirungen.

Platinlegirungen.

158. Allgemeines. Die Legirungen des Platins haben im Allgemeinen nur wenig Anwendung. Erst neuerdings benutzt man Verbindungen des Platins mit Iridium und Rhodium statt reinen Platins zu chemischen Geräthschaften u. a., weil sie härter sind und von Säuren weniger leicht angegriffen werden, als letzteres. Die Zusammensetzung solcher Legirungen muss auf analytisch-chemischem Wege ermittelt werden.

Zuweilen findet sich in Silber und Gold ein Platingehalt, wozu sich wohl noch Kupfer gesellt. Für derartige Legirungen sind doki-

---

1) Fresen. Ztschr. 19, 18. 2) Ausführliches Verfahren in Wöhler's Mineralanalyse, 1861, S. 95. 3) Fresen. Ztschr. 1880, S. 478.

mastische Methoden hauptsächlich von Chaudet[1]) angegeben, welche aber nicht immer befriedigen. Zur Controle des Proberesultates muss man in besonderen Fällen aus den einzelnen Metallen den Probelegirungen in der Zusammensetzung entsprechende Legirungen aus ihren Bestandtheilen herstellen und diese den gleichen Operationen, wie die Hauptproben, unterwerfen, um etwaige Differenzen aufzufinden.

Auf Platin ist reine Schwefelsäure[2]) ohne Wirkung, auch ein Gehalt derselben an schwefliger Säure schadet nicht und wird beim Erhitzen ausgetrieben, dagegen wirkt ein Gehalt an salpetriger Säure um so mehr auflösend, je concentrirter die Schwefelsäure. Erstere muss durch Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak zerstört werden.

Ueber die Löslichkeit des Platins in Verbindung mit anderen Metallen (Ag, Cu, Pb, Bi, Zn) in Salpetersäure sind von Winkler[3]) Versuche angestellt, welche ergeben haben, dass die Löslichkeit des Platins ungefähr im umgekehrten Verhältnisse zum Platingehalte der Legirung steht; je ärmer dieselbe an Platin, desto reichlicher wird letzteres gelöst. Am regelmässigsten lässt sich dieses bei den Legirungen des Platins mit Wismuth beobachten. Der Concentrationsgrad der Salpetersäure scheint nur in einigen Fällen von Einfluss auf die Löslichkeit des legirten Platins zu sein, und ist die mittlere Löslichkeit bei Anwendung verschiedener Legirungen und von Salpetersäure von verschiedenem specifischen Gewichte folgende:

Spec. Gew. der Salpetersäure.	Ag Proc.	Pt u. Cu Proc.	Pb Proc.	Bi Proc.	Zn Proc.
1.398	65.84	46.35	14.57	27.27	15.51
1.298	57.82	35.56	13.23	36.30	19.63
1.190	66.27	23.22	13.11	7.40	20.38
Im Durchschnitt	63.31	35.04	13.64	23.66	18.50.

Danach ist der Einfluss der Concentration der Säure bei den Legirungen des Pt mit Ag, Pb und Zn auf die Löslichkeit des Platins unbedeutend, wohl aber bei Pt Bi. Die Löslichkeit des mit Cu legirten Pt nimmt etwa in dem Maasse ab, wie der Concentrationsgrad der Säure sinkt.

Kupferhaltige Legirungen.

159. Platin mit Gold oder mit Gold und Kupfer. Höchstens 1/2 g der Legirung wird zur Abscheidung des Kupfers mit der hinreichenden Menge Blei im hinteren Theile des aufs Höchste geheizten Muffelofens abgetrieben, und zwar nimmt man bei 1—8 Proc. Platin etwa dieselben Bleimengen, wie bei den gewöhnlichen Goldproben bei gleichen Kupfermengen (S. 369). Es genügt das 8—10fache Blei bei Legirungen, welche in 1000 Thln. weniger als 200 Platin und 200 Kupfer enthalten; sind 500 Thle. und mehr Kupfer und weniger als 200 Thle. Platin vorhanden, so nimmt man 14—16 Bleischweren und muss auf 30 steigen, wenn der Platingehalt mehr als 200 Thle. beträgt. In diesem Falle ist auch das erhaltene Korn nochmals mit dem 2—4fachen Blei sehr heiss abzutreiben.

Aus der Platingoldlegirung wird alsdann bei geringeren Platingehalten das Platin mittelst Silbers und Salpetersäure (S. 380) entfernt

1) Chaudet's Probirkunst. Deutsch von Hartmann. 1838, S. 129. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1975 (Scheurer-Kestner). 3) Fresen. Ztschr. 13, 369. B. u. h. Ztg. 1875, S. 145.

und aus der Differenz berechnet, indem sich das Platin in der Säure löst (einen etwaigen Silbergehalt kann man aus der Lösung durch Kochsalz abscheiden und dann das Platin durch Salmiak fällen); bei grösserem Platingehalte wird die Legirung in Königswasser gelöst und, wie § 157, 2, angegeben, weiter verfahren.

Kupferfreie Legirungen.

Eine kupferfreie Legirung wird einer der beiden letzteren Scheidungsmethoden sofort unterworfen.

Verfahren.

160. Platin mit Silber und Kupfer. Die Legirung wird mittelst einer hinreichenden Bleimenge (S. 392) sehr heiss abgetrieben, wobei die Bestimmung des Silbergehaltes bis auf einige Tausendtheile unsicher ausfällt. Da in Salpetersäure Platin durch Silber zur Auflösung disponirt wird (S. 380), so wendet man zur Scheidung concentrirte Schwefelsäure in Kochhitze an, in welcher sich, wenn auf 1 Thl. Platin 2 Thle. Silber vorhanden sind, das Silber auflöst und das Platin in Gestalt eines Röllchens, wenn die Legirung in ein solches verwandelt ist, erfolgt.

Bei weniger Silber bleibt ein Theil desselben beim Platin zurück, bei mehr entsteht unsicherer zu wägendes, pulverförmiges Platin, welches beim Glühen nicht, wie das Gold, zusammenfrittet. Von der Einwirkung des Platins auf das Silber beim Abtreiben war S. 380 die Rede.

Vorprobe.

Um die Menge des Inquartationssilbers zu ermitteln, bedarf es einer Vorprobe in der Weise, dass man höchstens $^1/_2$ g Legirung mit dem 2fachen Silber und der erforderlichen Bleimenge bei sehr hoher Temperatur abtreibt, das Korn ausplattet und in Röllchenform 2mal in einem Kolben mit reiner Schwefelsäure von 1.85 spec. Gew. 10 Min. lang kocht, den Rückstand erst mit Schwefelsäure, dann mit Wasser, wie bei der Goldprobe, vollständig aussüsst, trocknet, glüht und wägt. Der Kupfergehalt wird aus dem Verluste gefunden.

Hauptprobe.

Bei der Hauptprobe treibt man höchstens $^1/_2$ g der Legirung, je nach dem Ausfall der Vorprobe, mit dem erforderlichen Zusatze von reinem Silber oder Platin mit der nöthigen Bleimenge in sehr hoher Temperatur ab. Zweckmässiger als ein Zusatz von Platin ist ein solcher von Gold, weil sich die Legirung dann leichter ausplattet und beim Abtreiben keiner so hohen Hitze bedarf. Musste man viel Gold zusetzen, so kann man das Verhältniss des Silbers gegen das Platingold auf $1 : 1^1/_2$ vermindern. Das Gold bleibt beim Platin. Das völlig bleifreie und unter mehreren Ausglühungen ausgeblechte Korn wird mit reiner Schwefelsäure von 1.85 spec. Gew. das erste Mal 10—12 Min. gekocht, die Lösung abgegossen, das Metall mit etwas Schwefelsäure abgewaschen, nochmals 7—8 Min. lang mit frischer Säure gekocht und, wie oben angegeben, weiter behandelt. Zugesetztes Gold oder Platin wird von dem gefundenen Platingewichte abgezogen.

Platin mit Gold u. s. w.

161. Platin mit Gold und Silber oder mit Gold, Silber und Kupfer. Derartige Legirungen erfordern nachstehende Operationen, einmal als Vorprobe, dann als Hauptprobe mit höchstens $^1/_2$ g:

1) Ermittelung des Kupfergehaltes durch Abtreiben mit Blei bei hoher Temperatur. Bei der Vorprobe nimmt man eine reichliche Bleimenge (S. 392), bei der Hauptprobe je nach dem Ausfalle der Vorprobe die S. 392 angegebene Menge. Bei fehlendem Kupfergehalte geht man gleich zur nachfolgenden Operation über.

2) Trennung des Silbers von Gold und Platin mittelst Schwefelsäure, wobei aber nicht immer, wie bei reinem Platin, das Verhältniss von Silber zu Platingold wie 2 : 1 zu nehmen, weil sich sonst kleine Mengen Platin in der Schwefelsäure mit lösen, sondern dasselbe nach Chaudet und Haindl[1]), wie folgt, normirt werden muss:

a) Bei gleicher Gold- und Platinmenge oder vorwaltendem Golde darf die Silbermenge nicht mehr als $1^1/_4$ von der des Goldes und Platins zusammen betragen;

b) waltet Platin (bis zum 10fachen) gegen Gold vor, so ist $1^1/_2$ Silber auf 1 Platingold zu nehmen;

c) ist gegen Platin weniger als $^1/_{10}$ Gold vorhanden, so nimmt man auf 1 Platingold 2 Silber.

Bei der Vorprobe wendet man letzteres Verhältniss an, bei der Hauptprobe dann das daraus sich ergebende richtige. Die Scheidung durch Schwefelsäure geschieht, wie oben (S. 393) angegeben.

3) Abscheidung des Platins und Silbers vom Golde durch Salpetersäure. Man inquartirt bei der Vorprobe mit 3 Thln. Silber, zieht durch Kochen mit Salpetersäure (S. 380) Platin und Silber aus, findet dann direct den Goldgehalt und aus der Differenz, da nach 2) das Silber bereits ermittelt worden, den Platingehalt. Die Hauptprobe kann danach mit der erforderlichen Silbermenge beschickt werden.

Zu jeder dieser 3 Proben muss man zur Erzielung möglichst genauer Resultate besondere Probemengen abwägen.

Kommt zu obigen Metallen noch Palladium und Osmium, so kann man sich folgenden Verfahrens bedienen:

Nachdem man durch schwaches Glühen der Feilspäne in einem Porzellantiegel unter Umstechen etwa anwesende organische Substanzen zersetzt hat, digerirt man in einem Kolben mit dem doppelten Gewichte reiner Salpetersäure von 1.33 spec. Gew., indem man zu wiederholten Malen so oft kleine Portionen Säure hinzufügt, als noch braungelbe Dämpfe sich zeigen. Die mit dem 3fachen Wasser verdünnte Lösung von tiefbraungelber Farbe enthält alles Silber, Palladium und auch etwas Platin, welches bei Gegenwart von Silber in Salpetersäure nicht unlöslich ist. Das Silber wird durch Salzsäure ausgefällt und das Chlorsilber durch Erhitzen mit dem gleichen Gewichte calcinirter Soda reducirt. Die von Chlorsilber befreite Flüssigkeit wird stark eingeengt, hinreichend Salmiak zugesetzt, nach dessen Lösung Alkohol von 92 Proc. hinzugefügt und das Platin als Platinsalmiak niedergeschlagen, welcher, bei ziegelrother Farbe iridiumhaltig, nach dem Absetzen mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen in metallisches Platin übergeführt wird. Das Filtrat vom Platinsalmiak, durch Kochen von Weingeist befreit und die freie Säure durch kohlensaures Natron abgestumpft, giebt mit Quecksilbercyanid Cyanpalladium, welches geglüht wird. Erscheint die Flüssigkeit von letzterem noch gelb, so rührt dies von rückständigem Platin her, welches — durch Zink in der Digestions-

1) Erdm. Journ., 1837, Bd. 1, S. 167.

wärme mit etwas Quecksilber von überschüssigem Quecksilbercyanid, etwa vorhandenem Kupfer, im Zink anwesendem Blei und basischem Eisensalze verunreinigt, — als schwarzes Pulver sich auf dem Zinkbleche niederschlägt, durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure gereinigt und endlich ausgeglüht wird.

Der beim Behandeln der Legirung mit Salpetersäure gebliebene unlösliche Rückstand, welcher alles Gold und das meiste Platin enthält, wird mit dem 6fachen Gewichte starken Königswassers (1 Salpetersäure von 1.38 spec. Gew. und 3 Salzsäure von 1.13 spec. Gew.) anhaltend bis zur völligen Lösung digerirt, die braungelbe Lösung stark eingeengt, wie oben mit Salmiak Platinsalmiak gefällt, aus dem Filtrate nach dem Verjagen des Weingeistes Gold durch Eisenvitriol und aus dem noch platinhaltigen Filtrate, wie oben angeführt, durch Zink unreines Platin gefällt und dieses durch Salpetersäure gereinigt. Diese würde auch in der königssauren Lösung etwa vorhandenes, durch Zink ausgefälltes Palladium mit brauner oder bräunlicher Färbung aufgelöst haben. Eisenvitriol fällt das Palladium wohl aus salpetersaurer, nicht aber aus salzsaurer Lösung.

Ein Osmiumgehalt scheidet sich mit dem Platinsalmiak ab, indem der Alkohol die beim Auflösen entstandene Osmiumsäure zu osmiger Säure reducirt, welche in Salmiak unlösliches osmigsaures Ammoniak giebt. Auch vom Zink wird Osmium niedergeschlagen und lässt sich beim Glühen des Platins an den entweichenden Dämpfen von Osmiumsäure erkennen, welche ein darüber gehaltenes Uhrglas weiss beschlagen. Wird das weisse krystallinische Pulver mit einer Auflösung von Eisenvitriol oder schwefligsaurem Natron betupft, so wird es schwarz.

162. Platin, Gold, Silber, Osmirid und Kupfer. Die gewöhnlich übliche Methode des Probirens von solchen Platinlegirungen durch Abtreiben unter Zusatz von Silber und Blei, Lösen des Königs in Salpetersäure u. s. w. ist nicht genau und erfordert viel Zeit. Das nachstehende Verfahren von Perry [1]) lässt eine raschere und genauere Bestimmung des Platins zu; alles Waschen der Niederschläge geschieht durch Decantiren statt Filtrirens und Auswaschens auf dem Filter. Das Verfahren erfordert nachstehende Operationen:

Verfahren.

1) Abtreiben von 200 mg Legirung mit soviel Silber, z. B. 100 mg, dass auf 1 Thl. Gold 3 Thle. Silber kommen, sowie mit einer zur Entfernung des Kupfers hinreichenden Menge Blei. Der Silberzusatz erhöht die Schmelzbarkeit der sehr strengflüssigen Legirung, verhütet ein Erfrieren der Probe und ermöglicht ein vollständiges Abtreiben. Man vermeidet jedoch einen grösseren Silberzusatz, weil sich sonst der nach dem Abtreiben bleibende Rückstand in einem mehr oder weniger zertheilten Zustande befindet und keinen geschlossenen König giebt, welcher beim Decantiren leichter einen Verlust erleiden kann; ferner weil die Schwierigkeit des Abtreibens mit der Grösse der abzutreibenden Masse wächst und ein grösserer Silberverlust entsteht. Das Abtreiben bis nahe zum Eintritte des Blickes muss bei mässiger Temperatur geschehen, dann erst zur Vermeidung eines Erfrierens

1) Engin. and Min. Journ., New-York, vom 11. Jan. 1879.

der Probe die Kapelle in den hinteren Theil der Muffel geschoben werden.

2) Behandeln des Königs mit Schwefelsäure zur Silberbestimmung. Der ausgehämmerte, geglühte, dann dünn ausgewalzte, wieder geglühte und wie bei Goldproben in Röllchenform gebrachte König wird in einem Goldprobenkölbchen (Fig. 108, Taf. VI) mehrere Minuten mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, dabei das Silber gelöst, der Rückstand ausgewaschen, geglüht und gewogen und aus dem Verluste unter Abrechnung des Zusatzsilbers der Silbergehalt gefunden.

3) Bestimmung des Platins. Der Rückstand wird mit wenigstens dem 12fachen Gewichte Silber von dem des Platins durch Abtreiben mit etwas Blei legirt, die Legirung in Röllchenform gebracht, dann anfangs mit Salpetersäure von 1.16 spec. Gew., dann mit solcher von 1.26 spec. Gew. gekocht, die Säure decantirt, der Rückstand ausgewaschen, geglüht und gewogen, wobei sich das Platin aus der Differenz ergiebt. Mehr Silber als das 12fache ist zu vermeiden, weil sonst der Rückstand fein zertheilt ist und beim Auswaschen desselben leichter Verlust entsteht. Bei einem geringeren Silberzusatze wird nicht alles Platin gelöst.

4) Bestimmung des Goldes. Durch Behandeln des Rückstandes mit Königswasser wird Gold gelöst und Osmirid bleibt ungelöst zurück.

Die Dauer einer solchen Probe bei doppelter Ausführung beträgt etwa $2^3/_4$ Stunden.

VII. EISEN.

Zweck der Proben.

163. Allgemeines. Durch die dokimastischen Eisenproben [1]) will man entweder den wirklichen Eisengehalt eines Probirgutes auf nassem (maass- oder gewichtsanalytischem) Wege bestimmen, oder auf trockenem Wege den ausbringbaren Roheisengehalt eines Erzes, Hüttenproductes u. s. w. ermitteln und dabei gleichzeitig Kenntniss über die Qualität des Roheisens, das muthmaassliche Schmelzverhalten des Probirgutes im Grossen (Möllerprobe), die erforderlichen Zuschläge der Qualität und Quantität nach, sowie über sonstige den Hüttenmann interessirende Umstände erhalten. Da das Roheisen 3 bis 5 Proc. und mehr fremde Substanzen (Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Mangan u. s. w.) enthalten kann, so erfolgt auf trockenem Wege ein höherer Gehalt, als auf nassem.

Zu einer derartigen Untersuchung kommen hauptsächlich:

Eisenerze.

1) Eisenerze [2]), als:

---

1) Balling, Probirkunde des Eisens. Prag 1868. Kerl, Grundriss d. Eisenprobirkunst. Leipzig 1875. Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. Braunschweig 1880. Eggertz, Om Kemisk Profning af Jern, Jernmalmer och Brännmaterialier. Falun 1871. 2) Kerl, Grundriss d. Eisenhüttenkunde. Leipzig 1875, S. 49. Analysen von Eisenerzen aller Länder in: Percy-Wedding's Metallurgie. Bd. II, S. 290 u. f. Dürre, Die Anlage und der Betrieb von Eisenhütten. Leipzig 1880, Lief. 1 u. f.

Eisenoxyduloxyd.

a) Magneteisenstein, FeO, Fe_2O_3 mit 31 FeO und 69 Fe_2O_3 oder 72.4 Proc. metallischem Eisen (meist mit 40—60 Proc.), zuweilen MnO und SiO_2 enthaltend und im innigen Gemenge mit letzterer kieseligen Magneteisenstein (Spitzenberg am Harze) bildend. Giebt bei vollständiger Oxydation 103.45 Proc. Fe_2O_3, in reducirender Atmosphäre 96.55 Proc. Fe_6O_7. Als demselben ähnliche Verbindungen werden wohl zur Eisengewinnung benutzt: Franklinit $(FeO, ZnO)_3$, (Fe_2O_3, Mn_2O_3), welcher von Franklin in New-Jersey nach Rammelsberg enthält: 64.51 Fe_2O_3, 13.51 Mn_2O_3 und 25.30 ZnO mit 45.16 Fe, 9.38 Mn und 20.30 Zn. — Eisenmulm, (FeO, MnO), Fe_2O_3 mit 57.1 Fe und 13.2 Mn, zuweilen CuO und SiO_2 enthaltend. — Chromeisenstein (FeO, MgO) (Cu_2O_3, Al_2O_3) mit sehr variabelem Eisengehalte.

Eisenoxyde.

b) Hämatit, als Eisenglanz (rhomboëdrisch krystallisirt), rother Glaskopf (strahlig und krummschalig), Rotheisenstein (derb und erdig), Eisenglimmer (schuppig) und Eisenrahm (schaumig), Fe_2O_3 mit 70.0 Fe (durchschnittlich mit 30—40 Proc., zuweilen mit 60—66 Proc., wie am Obernsee), zuweilen mit geringen Mengen Cr oder Ti. An den Hämatit schliesst sich an: der Titaneisenstein, $FeO, TiO_2 + xFe_2O_3$ $(x = 0 — 5)$, eine geringe Menge FeO fast stets durch MgO und MnO vertreten. Der Titaneisensand von Taranacki enthält z. B. nach Freytag: 27.53 FeO, 66.12 Fe_2O_3 und 6.17 TiO_2 und liefert 61 Proc. Eisen.

Eisenoxydhydrate.

c) Brauneisensteine, häufig Zersetzungsproducte anderer Eisenerze und Eisenverbindungen und je nach den Nebenbestandtheilen mit schwankendem Eisengehalte (60—20 Proc. und darunter). Es lassen sich, allerdings nicht scharf, unterscheiden:

α) Aeltere Brauneisensteine, mit gelbbraunem Striche, häufig $2Fe_2O_3, 3H_2O$ mit 85.56 Fe_2O_3 = 59.89 Fe in nierenförmigen, traubenförmigen und stalactitischen Formen (brauner Glaskopf), meist dicht (gemeiner Brauneisenstein), selten schlackig (Stilpnosiderit), zuweilen erdig und ocherig (mulmiger Brauneisenstein).

β) Jüngere Brauneisensteine (Gelbeisensteine), mit fast reingelbem Striche, häufig $Fe_2O_3, 2H_2O$, oft im Gemenge mit Thon (Thoneisensteine), bald derb und erdig, bald in Schalen (Schaleneisenstein, Eisenniere), meist aber in Form von kleinen Kugeln oder Körnern (Bohn-, Linsen-, Oolith-, Roggenerz), zuweilen schaligkugelige Gebilde, innen hohl und mit losem Kerne (Adler- oder Klappersteine). Manganreiche Brauneisensteine kommen als Schwarzeisensteine und Wad vor. Hierher gehört auch die Minette Luxemburgs, Eisenoxydhydrat mehr oder weniger vermengt mit kieselsaurem und kohlensaurem Eisenoxydul, Thon, Mergel oder Kalk.

Die jüngsten, aus eisenhaltigen Wässern durch den Einfluss verwesender Pflanzen in Sumpf- und Moorgegenden noch gegenwärtig sich absetzenden Eisenoxydhydrate (Sumpf-, Wiesen-, Morast-, Seeerz, Raseneisenstein, Quellerz, Limonit, Ortstein, Ohr) sind im Wesentlichen Gemenge von Eisenoxydhydrat $Fe_2O_3, 2H_2O$, mit Manganoxyd und Quarzsand nebst Beimischungen von phosphorsaurem, kieselsaurem und huminsaurem Eisenoxyd und -oxydul; gewöhnlich mit einigen Procenten P_2O_5 und 28—40 Proc. Fe; eigentliche Eisen-

phosphate kommen unter dem Namen Grüneisenstein, $4Fe_2O_3$, $2P_2O_5$, $5H_2O$ nebst Eisenoxydulphosphat mit 62.5 Fe_2O_3 und Blaueisenerz oder Vivianit, $3FeO$, P_2O_5, $8H_2O$ nebst Eisenoxydphosphat mit 33 FeO und 22.2 Fe_2O_3 vor. — Eisenocher, aus Quellen sich absetzendes Fe_2O_3, nH_2O, wohl mit schwefelsaurem, arsensaurem und dreifach basisch quellsatzsaurem Eisenoxyde und geringen Mengen CuO, MgO, Cr_2O_3 u. s. w.

Eisencarbonate.

d) Spatheisenstein (Sphärosiderit, Stahlstein, Flinz), (FeO, MnO, ZnO, CaO, MgO) CO_2 im reinen Zustande als FeO, CO_2 mit 48.2 Fe (durchschnittlich mit 30—42 Proc.); im Gemenge mit Thon thoniger Sphärosiderit, Thoneisenstein mit 28—42 Fe (die englischen Thoneisensteine, claybands, enthalten durchschnittlich 30 bis 33 Proc. Fe und 15—25 Thon, Erze von Südwales 20—47, von Staffordshire 29—38, von Derbyshire 42, von Yorkshire 32 und aus Schottland 28—41 Fe); im Gemenge mit Steinkohle und Schieferthon Kohleneisenstein, Blackband, Schwarzstreif, mit 24—40 Fe (englische Kohleneisensteine enthalten 34—31 Fe, 20—25 Kohle und 10—15 Thon, nach dem Glühen 55—60 Fe; westphälische bessere Sorten 40 Fe im rohen und 50—60 Fe im gerösteten Zustande, $^1/_2$—1 Proc. P_2O_5, ebensoviel S). Durch Verwittern oxydiren sich die Spatheisensteine (Weisserz) höher (Blauerz, Braunerz, reifer Spatheisenstein) und können, wie die thonigen, in thonigen Gelb- und Brauneisenstein und bei stattgehabter Einwirkung von Hitze in thonigen Rotheisenstein übergehen.

Eisensilicate.

e) Kieseleisensteine. Verbindungen der Kieselsäure mit Eisenoxydul oder Eisenoxyd oder mit beiden, z. B. Chamoisit, 12FeO, Al_2O_3, $3SiO_2$, $12H_2O$ mit 49 Fe; Knebelit, (FeO, MnO) SiO_2 mit 47.15 FeO, 21.05 MnO, 31.80 SiO_2; Eisengranat, 3FeO, Al_2O_3, $3SiO_2$ mit 18—31 Fe u. s. w.

Eisenschlacken.

2) Eisenhaltige Schlacken vom Frischen und Schweissen des Eisens und Stahles, Eisensilicate mit mehr oder weniger eingemengtem Eisenoxyduloxyd, je nachdem die Schlacken roher (FeO, SiO_2 bis 2FeO, SiO_2) oder gaarer sind (Gaarschlacken, Gemenge von Rohschlacken mit Eisenoxyduloxyd).

Geschwefelte Eisenverbindungen.

3) Eisenschwefelungen, als Schwefelkies FeS_2 mit 46—49 Fe, Magnetkies 5FeS, Fe_2S_3 mit 60.5 Fe, Arsenkies FeS_2 + $FeAs_2$ mit 34.3 Fe, Leche u. s. w. kommen seltener zur dokimastischen Untersuchung und bedürfen dann einer vorherigen vollständigen Abröstung, deren Kiesabbrände nur noch im geringeren Maasse bedürfen.

---

1. Capitel.

Trockene Eisenproben.

Zweck der Proben.

164. Allgemeines. Die trockenen Eisenproben können bezwecken:

1) Die Ermittelung des aus einem Erze u. s. w. ausbringbaren Roheisengehaltes, um danach den Ankaufspreis zu normiren, den

Durchschnittsgehalt der Beschickung zu bestimmen oder zu controliren (Möllerprobe) u. dergl. mehr. Je nachdem sich aus den Nebenbestandtheilen des Erzes oder den Zuschlägen mehr oder weniger andere Elemente reduciren und ins Roheisen gehen, kann das Gewicht des Roheisenkönigs sehr (bis 10 Proc.) variiren und muss dann, wenn man den wirklichen Eisengehalt des Erzes erfahren will, der nasse Weg zu Hilfe genommen werden. So giebt ein manganhaltiges Erz, mit stark basischen Zuschlägen bei hoher Temperatur geschmolzen, ein an Mangan und Kohlenstoff weit reicheres Roheisenkorn, als wenn man Kieselsäurezuschläge zu demselben Erze giebt, welche zu einer Verschlackung des Mangans beitragen. Beschickt man ein quarziges Erz mit viel Flussspath, so befördert letzterer die Entstehung eines bis 10 Proc. Silicium haltenden Roheisens, indem sich Kieselfluorcalcium bildet, welches seinen Siliciumgehalt an das flüssige Eisen abgiebt ($12 CaFl_2 + 4 SiO_2 = 4 CaSiFl_6 + 8 CaO$, und $CaSiFl_6 + n Fe + SiO_2 + 2 C = Fe_n Si + CaFl_2 + Fl_4 Si + 2 CO$). [1]

Die physikalischen Eigenschaften des Roheisenkönigs (Farbe, Bruchansehen, Geschmeidigkeit u. s. w.) lassen häufig auf die Anwendbarkeit des Roheisens in der Technik schliessen; vollständige Kenntniss über die Brauchbarkeit eines Eisenerzes für einen bestimmten Zweck erhält man jedoch meist nur durch die Analyse desselben und des daraus ausgebrachten Roheisenkönigs, z. B. über den Gehalt an Schwefel, Phosphor, Silicium, Arsen u. s. w.

2) Die Ermittelung der Zuschläge der Qualität und Quantität nach, welche zur Verschlackung der erdigen Bestandtheile im Erze und zum vollständigsten Roheisenausbringen erforderlich sind, oder die Ermittelung des Verhaltens neuer Erze oder der Asche eines neuen Brennmateriales bei deren Zusatz zur bestehenden Beschickung (Beschickungsproben). Es empfiehlt sich, die Beschickungsproben mit grösseren Mengen Material (mehreren hundert Grammen) in einem Sefströmofen mit ringförmiger Windzuführung anzustellen. [2]

Damit sich das bei der trockenen Probe zu erzeugende Roheisen von den erdigen Bestandtheilen im Erze trennen kann, bedarf es einer Verflüssigung derselben zu einer möglichst eisenfreien Schlacke bei der Temperatur des schmelzenden Roheisens, und um eine solche zu erzielen, muss das Erz meist mit Zuschlägen beschickt werden, da die constituirenden Bestandtheile einer der Eisenhohofenschlacke sich nähernden Schlacke, nämlich Kieselsäure, Thonerde und Kalkerde, selten in dem Erze im richtigen Verhältnisse vorhanden sind.

Beschickung der Erze.

Um nun einen vorliegenden Eisenstein richtig beschicken zu können, bedarf es einmal der Kenntniss der Grundsätze von der Schlackenbildung (S. 24), dann der im Erze enthaltenen erdigen Bestandtheile der Qualität und Quantität nach. Wird dann ein richtig beschickter Eisenstein in Berührung mit Kohle einer allmählich steigenden Temperatur ausgesetzt, so reducirt sich zunächst das oxydirte Eisen, die metallischen Eisentheilchen kohlen sich bei höherer Temperatur und ist diese bis zum Schmelzpunkte des gekohlten Eisens und der schlacken-

1) B. u. h. Ztg. 1869, S. 40. Post, chem. techn. Analyse 1881. 1, 176 (Ledebur). 2) Oest. Ztschr. 1879, Nr. 25, S. 311. Kärnthn. Ztschr. 1879, Nr. 8, S. 287.

gebenden Bestandtheile gestiegen, so vereinigen sich die Kohleneisentheilchen zu einem Regulus unterhalb der gutgeflossenen Schlacke.

Grundsätze beim Beschicken.

Wesentliche Erfordernisse zum Gelingen der Eisensteinproben sind demnach:

Passendes Erdenverhältniss.

1) Ein richtiges Verhältniss der schlackengebenden Bestandtheile der Qualität und Quantität nach. Die hauptsächlichsten Begleiter der Eisenerze pflegen Quarz, Thon oder kohlensaurer Kalk zu sein. Jeder dieser Körper ist für sich in gewöhnlichem metallurgischem Feuer entweder unschmelzbar (Quarz, Kalk), oder zu schwerschmelzbar (Thon), um eine passende Schlacke zu geben. Dagegen vereinigen sich Kieselsäure, Thonerde und Kalkerde bei passender Temperatur zu schmelzbaren Verbindungen (Schlacken), und zwar giebt nach Bodemann's Versuchen (S. 27) das Bisilicat der Kalk- und Thonerde, bestehend aus:

56 Proc. Kieselsäure
30 „ Kalkerde
14 „ Thonerde

$4(CaO, SiO_2) + Al_2O_3, 3SiO_2$, die zwischen den drei Bestandtheilen mögliche leichtschmelzigste Verbindung. Das Verhältniss des Thonerdegehaltes zu dem Gehalte an sonstigen Basen darf nicht erheblich kleiner als $^1/_{12}$ und nicht erheblich grösser als $^1/_{25}$ sein. Eine derartige Bisilicatschlacke ist zähflüssig (saiger), erstarrt langsam und hat ein glasiges, graues Ansehen bei muscheligem Bruche. Trotz ihrer relativen Leichtschmelzbarkeit pflegt man bei Eisensteinproben statt dieser Schlacke öfters eine etwas kalkreichere, basischere zu bilden, welche sich dem Singulosilicate nähert, z. B. eine nach Percy aus

38 Proc. Kieselsäure
47 „ Kalkerde
15 „ Thonerde

bestehende, welche die 3 Bestandtheile nahezu in dem Verhältnisse von $2^1/_2 : 3 : 1$ enthält. Solche Schlacken, obgleich bei etwas höherer Temperatur schmelzbar als Bisilicatschlacken, sind dünnflüssiger, halten also weniger leicht Eisenkörnchen zurück, haben weniger Neigung zur Eisenverschlackung, liefern bei schwefelhaltigen Eisensteinen ein schwefelärmeres Roheisen, meist halbirt oder grau, und haben auf dem Bruche ein emailartiges oder steiniges Ansehen.

Durch Zuschläge von Boraxglas oder Glas lassen sich solche Schlacken zwar leichtschmelziger machen, aber es verschlackt sich dann leichter Eisen, wenn das Erz nicht die hinreichende Zeit zur Reduction gehabt hat. Namentlich verbindet sich Borax schon bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur mit Eisenoxydul, bevor noch dessen Reduction eingetreten ist, weshalb Borax zweckmässig nur dann zur Anwendung kommt, wenn das Probirgut sehr strengflüssig ist oder durch einen grösseren Kalkzuschlag die Schmelzbarkeit vermindert worden.

Durch einen Manganoxydulgehalt des Erzes wird die Schlacke auch leicht- und dünnflüssiger, aber die Bildung weissen Roheisens begünstigt, während sie ein grösserer Magnesiagehalt[1]) strengflüssiger macht und eine grössere Menge Kalk erfordert, um den Magnesia-

1) B. u. h. Ztg. 1881, S. 197 (Ledebur).

gehalt unter 20 Proc. herabzubringen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Manganoxydul wird dieser Einfluss eines grösseren Magnesiagehaltes gemindert. Ein geringer Magnesiagehalt (bis zu 5 Proc.) neben Kalk- und Thonerde in der Schlacke erhöht, sowie die Anwesenheit mehrerer Basen überhaupt (S. 25), deren Flüssigkeit.

Passende Schlackenmenge.

2) Ein richtiges Verhältniss der Menge der Schlacke zu der des Roheisenkönigs. Bei zu geringer Schlackenmenge bleiben leicht Roheisenkörnchen im Innern des Kohlentiegels hängen; bei zu viel Schlacke bedarf es einer anhaltenderen Hitze, um die grössere Masse gehörig in Fluss zu bringen und eine Vereinigung der Roheisenkörnchen herbeizuführen. Es genügen auf 100 Thle. Roheisen 30—80 Thle. Schlacke, wo dann der König von Schlacke bedeckt wird, und nimmt man nach Ledebur z. B. auf 1 Thl. reicher Erze mit nicht deutlich erkennbarer Gangart 0.5 Thle., für Erze mit erkennbar quarziger Gangart, sowie für eisenreiche Frisch- und Schweissschlacken 0.5—0.7 Thle., für Thoneisensteine 0.25—0.6 Thle., für kalkige Erze 0.3—0.5 Thle. Zuschläge.

Sollte bei sehr armen Erzen infolge der erforderlichen grösseren Menge von Zuschlägen dieses Verhältniss wesentlich überstiegen werden, so giebt man wohl, um die grössere Schlackenmenge leicht- und dünnflüssiger zu machen, Zuschläge von Borax.

Beschaffenheit der schlackengebenden Bestandtheile.

3) Die Kenntniss von der Zusammensetzung der schlackengebenden Bestandtheile im Erze. Nur selten befinden sich in Eisenerzen, wie bemerkt, die schlackengebenden Bestandtheile (Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Magnesia) gerade in einem solchen Verhältnisse, dass sie ohne Weiteres bei der Schmelzprobe eine gute Schlacke geben (z. B. thonig-kalkige Eisensteine oder solche mit Mineralsilicaten, wie Granat, Feldspath u. s. w.); meist bedarf es der Zuschläge, um das richtige Erdenverhältniss zur Schlackenbildung (S. 400) herzustellen. Um erstere passend wählen zu können, muss die Zusammensetzung der schlackengebenden Bestandtheile im Erze bekannt sein. Die Ermittelung derselben kann geschehen:

Analyse des Erzes.

a) am genauesten durch eine chemische Analyse[1]) oder für technische Zwecke häufig hinreichend genau durch das auf S. 414 zu erwähnende abgekürzte Verfahren auf nassem und trockenem Wege nach Berthier.

Enthielt z. B. nach demselben untersucht ein Eisenerz

50	Proc.	Eisenoxyd
25	„	Kieselsäure
10	„	Thonerde
3	„	Kalkerde
12	„	Wasser und Kohlensäure
100	Proc.	

und es soll eine Schlacke von der S. 399 angegebenen Zusammensetzung $4(CaO, SiO_2) + Al_2O_3, 3SiO_2$ oder $2(3CaO, SiO_2 + Al_2O_3, SiO_2)$ hergestellt werden, so lassen sich die erforderlichen Mengen Zuschläge wie folgt berechnen:

1 Atom Thonerde (51.4) erfordert zur Bildung von Al_2O_3, SiO_2 1 Atom Kieselsäure (45), also werden die 10 Thle. Thonerde des Erzes 9 Thle. Kieselsäure auf-

1) Kerl, Eisenprobirkunst. Leipzig 1875, S. 23. Ledebur, Leitfaden f. Eisenhüttenlaboratorien. Braunschweig 1881. Post, techn.-chem. Analyse. Braunschweig 1881, I, 180.

nehmen, so dass zur Verbindung mit Kalkerde 25 — 9 = 16 Thle. übrig bleiben. Nach der obigen Formel bedürfen nun 2 Atome Kieselsäure (90) 6 Atome Kalkerde (168), also die obigen 16 Thle. von ersterer 30 Thle. von letzterer. Da nur 3 Thle. Kalkerde im Erze vorhanden sind, so müssen demselben zur Erzeugung der obigen Schlacke 30 — 3 = 27 Thle. Kalkerde oder 48 Thle. reiner kohlensaurer Kalk hinzugefügt werden.

Die Zusammensetzung der Zuschläge[1]) muss auch bekannt sein, z. B. die des Kalkes, Thones u. s. w.

Schätzen des Erdengehaltes.

b) Durch qualitative Ermittelung der erdigen Bestandtheile im Erze mittelst einfacher Versuche oder nach ihren physikalischen Kennzeichen (Kalk braust mit Säuren, Thon giebt beim Anhauchen den charakteristischen Thongeruch und Quarz schlägt am Stahle Funken), Taxiren der etwaigen Quantität der einzelnen Bestandtheile, Beschicken thoniger Erze mit Kalk, kalkiger mit Thon und kieseliger mit Thon und Kalk in verschiedenen Verhältnissen, auch wohl Schmelzen der Probe für sich ohne alle Zuschläge und Beurtheilung des Schmelzausfalles hauptsächlich nach der Beschaffenheit der erfolgenden Schlacke. Hat man einmal nach diesem auf den Hütten häufig gebräuchlichen Verfahren für das Erz von einer gewissen Grube das passende Zuschlagsverhältniss ermittelt, so kann dasselbe nahezu immer gleich bleiben. Mittelst dieses Verfahrens lässt sich auch das für die hüttenmännische Praxis wichtige Resultat ermitteln, wie weit man mit den Zuschlägen, z. B. Kalkzuschlägen, herabgehen kann, um bei guter Roheisenqualität noch eine passende Schlacke zu erhalten, indem man dieselbe Probe oder bereits gattirte Erze mit verschiedenen Mengen Kalk in abnehmender Linie beschickt.

Zuschläge behufs blosser Bestimmung des Roheisengehaltes.

α) Kommt es nur darauf an, die Menge des aus einem Erze u. s. w. ausbringbaren Roheisens zu ermitteln, ohne aus dessen Qualität Schlüsse für die Praxis ziehen zu wollen, so wählt man wohl auf den Hüttenwerken beim Ausbringen des Roheisens im Grossen nicht übliche, aber kräftig solvirende und eine dünnflüssige Schlacke herbeiführende Zuschläge, wie Soda, eisen- und bleifreies Glas, Borax, Aetzkali, Flussspath. Letzterer giebt wegen seiner Schmelzbarkeit leichtflüssige Schlacken und wird namentlich für quarzige Erze empfohlen, wo er dann, was aber noch nicht recht erwiesen ist, einen Theil der Kieselsäure in Gasform als Fluorsilicium fortführen soll, so dass die Schlackenmenge durch denselben nicht vermehrt wird. Es trägt aber, wie oben (S. 399) bemerkt, ein Flussspathzusatz bei quarzigen Erzen zur Bildung eines siliciumreichen Roheisens bei.

Beispiele.

Rivot[2]) beschickt in dieser Absicht 40 g quarziges oder thoniges Erz mit 40 g Soda, und 20 g kalkiges Erz mit 40 g Borax in einer grösseren Eisentute von den S. 97 angegebenen Dimensionen und schmilzt nach S. 406 auf Roheisen.

Nach Stévart[3]) thut man 1 Ctr. Erz mit 15—20 Proc. Kreide in eine Eisentute, bedeckt die Masse mit einem Stückchen Aetzkali oder Soda und schmilzt in gewöhnlicher Weise auf Roheisen. — Liebig erhitzt das Erz mit Soda und Cyankalium und schlämmt das reducirte Eisen rasch aus, damit sich dasselbe nicht oxydirt.

---

1) Kerl, c. l. S. 33. Post, c. l. S. 213. 2) Rivot, Docimasie. III. Tome, p. 579.
3) B. u. h. Ztg. 1863, S. 55.

Ledebur[1]) empfiehlt folgende Beschickungen:

	Auf 1 Thl. Erz Gewichtstheile Zuschläge
A) Für reiche Erze mit nicht deutlich erkennbarer Gangart:	
1) Gaare, möglichst eisenfreie Eisenhohofenschlacke . .	0.5
2) Gleiche Theile Glas und kohlensauren Kalk . . .	0.5
B) Für quarzige Erze, sowie für eisenreiche Frisch- und Schweissschlacken:	
a) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Thonerde neben Kieselsäure:	
3) 1 Thl. Glas und 4 Thle. kohlensauren Kalk . . .	0.5—0.7
b) Bei thonerdefreien Erzen:	
4) 1 Thl. Thon und 2 Thle. kohlensauren Kalk . .	0.5—0.7
C) Für vorwiegend thonige Erze (Thoneisenstein):	
5) Kohlensauren Kalk	0.25—0.4
6) 1 Glas und 2 kohlensauren Kalk (bei geringerem Kieselsäuregehalte)	0.4—0.6
D) Für kalkige Erze:	
7) 1 Thl. eisenfreien Thon und 2 Thle. Quarz . . .	0.3—0.5

Zur Erzielung sicherer Schmelzung setzt man den Zuschlägen 1—6, wenn die Beschaffenheit des Erzes zweifelhaft und nur die Anwesenheit von kohlensaurem Kalke mit Sicherheit nachgewiesen ist, noch etwa $^1/_4$ des Zuschlaggemenges Flussspath zu.

Percy's Beschickung.

Percy[2]) macht zur Auffindung der richtigen Beschickung für ein Erz gleichzeitig 3 Proben mit folgenden Gemengen: 4 Glas und $1^1/_2$ Kalk, $2^1/_2$ Glas und $2^1/_2$ Kalk, 4 Kalk und 1 Glas und ersieht dann aus dem Schmelzerfolge das richtige Verhältniss, bei welchem sich nahezu eine Singulosilicatschlacke (S. 400) erzeugt. In der Praxis haben sich für 10 Grains[3]) (0.648 g) Erz nachstehende Gemenge in vielen Fällen bewährt: für reine Erze fast frei von aller Gangart (manche Magnet-, Roth- und Brauneisensteine): $2^1/_2$—2 Grains Glas und $2^1/_3$—3 Grains Kalk oder 1—0 Sand, 2 Chinathon (S. 92, 405) und $2^1/_2$ Kalk; z. B. Rotheisenstein gab mit 2 Glas und 3 Kalk 73.4 Proc. Roheisen, auf nassem Wege 69.75 Fe, Brauneisenstein mit $2^1/_2$ Glas und $3^1/_2$ Kalk resp. 45.0 und 43.45 Proc.; für kieselige Erze: 1 Glas und 4 Kalk oder 2 Chinathon und 4 Kalk; z. B. rohe Puddelschlacke gab mit 1 Glas und 4 Kalk 64.1 Proc. Roheisen und 56.54 Proc. Fe auf nassem Wege; für titanhaltigen Eisensand: $2^1/_2$ Glas, $1^1/_2$ Kalk und 1 Chinathon, mit 34.3 Proc. Roheisen und 32.13 Proc. Fe auf nassem Wege; für Erze mit Carbonaten von CaO, MgO und MnO: 4—3 Glas und $1^1/_2$—2 Kalk oder 1 Sand, 2 Chinathon und $1^1/_2$ Kalk; z. B. kalkiger Rotheisenstein gab mit 4 Glas und $1^1/_2$ Kalk 35.2 Proc. Roheisen und auf nassem Wege 33.35 Proc. Fe, Spatheisenstein mit 3 Glas und 2 Kalk resp. 40.4 und 34.25; für kieselige und thonige Erze: $2^1/_2$—0 Glas und $2^1/_2$—3 Kalk oder 0—2 Chinathon und 2—3 Kalk, z. B. Thoneisenstein gab mit $2^1/_2$ Glas und $2^1/_2$ Kalk 42.1 Proc. Roheisen und auf nassem Wege 37.55 Proc. Fe.

Bei Anwendung von Borax nimmt man z. B. für reine Erze das halbe Gewicht eines aus gleichen Theilen Kalk und Boraxglas

1) Ledebur, Eisenhüttenlaboratorium, 1881. Post, chem.-techn. Analyse 1, 177. 2) Percy-Wedding Metallurgie 2, 453. B. u. h. Ztg. 1864, S. 197. 3) 1 g = 15.43 Grains.

bestehenden Gemenges; für **kieselige** und **thonige** 50 Proc. Kalk und 30 Proc. Borax; für **kalkige** 50 Proc. Borax und 30 Proc. Kalk oder weniger.

Eine Schlacke von der von **Percy** angegebenen Zusammensetzung (S. 400) erfolgt annähernd aus folgenden Compositionen:

a.	Quarz	1			1.92 = 36.5 Proc.
	Chinathon	2	Kieselsäure	0.92	
			Thonerde	0.82	0.82 = 15.5 „
	Kalkerde	2.5			2.50 = 48.0 „
b.	Glas	2.5	Kieselsäure		1.75 = 35 „
			Sonstige Bestandtheile, Thonerde ersetzend		0.75 = 15 „
	Kalkerde	2.5			2.50 = 50 „
c.	Feuerfester Thon	3	Kieselsäure		1.8 = 36 „
			Thonerde		0.9 = 17 „
	Kalkerde	2.5			2.5 = 48 „

Klasek's Beschickung.

Nach **Klasek**[1]) beschickt man zu **Přibram** 50 Pfd. quarz- und thonhaltige Roth- und Brauneisensteine mit 50 Pfd. Borax, 20 Pfd. Flussspath und 2 Pfd. Kohle, kalkige mit Borax allein oder mit quarzhaltigem Thone oder Quarze.

Zuschläge behufs Ermittelung d. Roheisengehaltes u. der Qualität des Roheisens.

β) Will man aus der **Beschaffenheit des Roheisenkönigs** von der Probe Schlüsse auf diejenige des im Grossen auszubringenden Roheisens machen und überall das Schmelzverhalten des Erzes kennen lernen, so ahmt man im Kleinen die Vorgänge bei dem Schmelzen im Grossen nach und wählt namentlich die auf Hüttenwerken üblichen Zuschläge, deren Zusammensetzung auf analytischem Wege ausgemittelt sein muss. Als solche kommen zur Verwendung: **Quarz** (S. 148) oder gestossener Sandstein, eisenfreier **Thon** (S. 149), **Hohofenschlacke** (S. 161) und von phosphorsauren Salzen und Schwefelmetallen freier **Kalk** (S. 154), letzterer in Gestalt von kohlensaurem Kalke (**Kreide**, **Kalkspath** und **Marmor** roh oder geglüht), seltener **Dolomit** und **Flussspath**. Eine ziemlich constante Zusammensetzung hat der **Chinathon** aus Cornwall, welcher nach **Brown** 46.29 SiO_2, 40.09 Al_2O_3, 0.50 CaO, 0.27 FeO, 12.67 H_2O bei 100° getrocknet enthält. Der im Grossen als Zuschlag angewandte Kalkstein enthält höchstens 55 Proc. CaO, mittlere Sorten nur 50 Proc. CaO.

Beispiele.

Harzer Eisenhütten.

Als **Beispiele für derartige Beschickung** verschiedener Erze sind unter anderen folgende anzuführen: Auf Harzer Eisenhütten: für **reiche Erze** mit wenig oder gar keinen Erden (sowie für todtgeröstete Kiese und Leche) 10 Proc. Flussspath, 10 Proc. Kreide und 15—20 Proc. Thon; für **kalkige** 15—20 Proc. Thon, 20—40 Proc. Quarz, bei gleichzeitigem grösserem Magnesiagehalte noch 10 Proc. Kreide; für **thonige** 20—25 Proc. Kreide und 20—25 Proc. Flussspath; für **kieselige** 20 Proc. Kreide, 25 Proc. Flussspath und 5—10 Proc. Thon und wenn sie arm sind, 10—15 Proc. Flussspath und 2—3 Proc. Thon mehr; für **Eisensilicate, Eisenfrischschlacken**: 15—20 Proc. Kreide, 15—20 Proc. Flussspath und 5—10 Proc. Thon.

Rivot's Beschickung.

Rivot[2]) setzt **kalkigen Erzen** Thon und wenig Quarz zur Bildung

1) B. u. h. Ztg. 1859, S. 147. 2) Rivot, Docimasie 1864, III. Tome, p. 590.

eines Verhältnisses von 40 SiO_2, 15 Al_2O_3 und 45 CaO zu und giebt für quarzige einen Dolomitzuschlag unter Bildung einer aus 40 SiO_2, 40 CaO und 20 MgO bestehenden Schlacke oder einen Zuschlag von Thon und Kalk behufs Erzielung eines Verhältnisses von 50 SiO_2, 12 Al_2O_3 und 38 CaO. Letzteres Verhältniss giebt eine sehr gutschmelzbare Schlacke. 100 Quarz erfordern in letzterer nicht weniger als 150 Thon und 350—360 Kalk oder 250—260 Dolomit; auf 100 Thon kann man 100—120—130 Kalk und bei Anwesenheit von Kalk und Thon im Erze auf 100 Thon 110—130 kohlensauren Kalk rechnen; für sehr reiche Erze wendet derselbe 10—15 g eines vorher zusammengeschmolzenen Flussmittelgemenges auf 20 g Erz an, und zwar je nach dem grösseren Kalk- oder Kieselsäuregehalte Compositionen von nachstehender Zusammensetzung:

SiO_2	35	40	50
Al_2O_3	15	15	15
CaO	50	45	35

4) Die richtige Leitung der Temperatur. Damit das oxydirte Eisen im Erze hinreichend Zeit hat, sich zu reduciren und auch theilweise zu kohlen, bevor das Schmelzen der schlackengebenden Bestandtheile stattfindet, darf man bei der Schmelzprobe die Temperatur in der ersten Periode nur langsam steigern und dann erst die stärkste Hitze geben. Die Dauer der letzteren hängt von der Intensität und Menge der Wärme ab, welche der angewandte Ofen geben kann. Am leichtesten lässt sich die Temperatur in einem Windofen mit hoher Esse (S. 68) reguliren, namentlich wenn man denselben von oben anheizt (S. 71). Man giebt darin $^3/_4$—1 Stunde lang schwache Hitze, dann rasch eine etwa ebenso lange zum Schmelzen von Roheisen und Schlacke (1600—1800°) hinreichende Weissglühhitze. Im Gebläseofen steigt die Hitze vom Anfang an rascher und es genügt eine Schmelzdauer von im Ganzen $^3/_4$—$^5/_4$ Stunden, je nach der Strengflüssigkeit und Menge des angewandten Erzes.

Leitung der Temperatur.

Steigert man die Temperatur in der ersten Periode zu rasch, so verschlackt sich bei einer kieselsäurereicheren Beschickung oder bei Anwendung von Borax oder Glas nicht reducirtes Eisenoxydul und giebt eine grüne Schlacke; bei basischer Beschickung entsteht ein schwach gekohlter, wohl nicht zu einem runden Korne zusammengeflossener eckiger König. Wirkt die hohe Temperatur in der letzten Periode zu anhaltend ein, so bildet sich ein stark graphitisches Korn und die Schmelztiegel können zu sehr erweichen und beim Herausnehmen Schaden erleiden. Dies geschieht im Gebläseofen leichter, als im Windofen.

Das Schmelzen der Eisensteinbeschickung auf Roheisen kann entweder in einer mit Kohle ausgefütterten Eisentute (deutsche Probe) oder im Gemenge mit Kohle in einem ungefütterten Thon- oder Graphittiegel (englische Probe) geschehen. Letztere lässt sich wegen Corrosion des Tiegels bei Möllerproben nicht anwenden und giebt, da namentlich von den Graphittheilchen an der Oberfläche der Schlacke Roheisenkügelchen eingeschlossen werden, etwas geringere Gehalte, als die deutsche Probe.

Eintheilung d. Schmelzproben.

Zubereitung der Proben.

165. Deutsche Schmelzprobe auf Roheisen. 1—3 g (gewöhnlich 1/2 Probirctr., seltener 20 g, S. 399) des gepulverten, bei 110 oder 120° C. getrockneten und durch ein Sieb mit 16—24, auch wohl bis 32 Maschen pro cm geschlagenen Erzes werden in einer kleinen eisernen Reibschale (Taf. VI, Fig. 115) mit den erforderlichen Zuschlägen, welche die Voruntersuchung (S. 401) ergeben hat, erst gemengt, dann innig zusammengerieben, die Beschickung mittelst eines Borstenpinsels oder einer Hasenpfote in eine Mengkapsel (Fig. 2, S. 24, oder Taf. VI, Fig. 126a) gekehrt und aus dieser vorsichtig in eine mit Gestübbe ausgefütterte Eisentute mit Fuss (Fig. 35, S. 96, oder Taf. VII, Fig. 84) oder ohne Fuss (S. 98; Fig. 38, S. 98, oder Taf. VI, Fig. 86) gethan. (Von bereits im Grossen gattirten und beschickten Eisensteinen genommene Proben, Möllerproben, erhalten keine weiteren Zuschläge, wenn man nicht auf den Aschengehalt des im Grossen benutzten Brennstoffes Rücksicht nehmen will, indem sonst die entsprechende Menge Asche zur Probe gegeben wird; desgleichen setzt man wohl von den zu untersuchenden Eisensteinen eine Probe ohne alle Zuschläge ein, um dann aus dem Schmelzresultate Schlüsse auf die Natur des Erzes machen zu können.) Damit die Masse recht dicht liegt, stösst man die Tute beim Einfüllen öfters auf und drückt das Pulver zuletzt mit einem Achatpistill möglichst fest. Dabei sieht man darauf, dass an den noch freien Wänden des Kohlentiegels keine Beschickungstheilchen adhäriren, sonst muss man dieselben mit einer Federfahne herabkehren. Auf die Beschickung streut man eine dünne Lage Flussspath, damit demnächst keine Roheisentheilchen an dem Kohlenpulver hängen bleiben, füllt den noch übrigen Raum im Gestübbe mit Kohlenpulver oder breitet das abgelöste Gestübbe selbst darüber, drückt in dasselbe einen aus Holzkohle hergestellten, unterwärts mit einem eingeschnittenen Zeichen versehenen Deckel und lutirt auf dem Tiegelrande einen Thondeckel oder den Fuss einer Eisentute, bis auf eine kleine Oeffnung zum Entweichen der Gase aus dem Innern, mit wenig feuerfestem Thone auf, nach dessen Austrocknen die Probe zum Schmelzen im Wind- oder Gebläseofen fertig ist. Man kann die Proben auch unterhalb des Fusses mit Röthel zeichnen.

Schmelzen im Windofen.

1) Das Schmelzen in gut ziehenden Windöfen (S. 68) ist aus bereits angegebenen Gründen (S. 405) demjenigen in Gebläseöfen vorzuziehen. Ausserdem gestatten erstere ein bequemeres Arbeiten, ruhigeres Schmelzen und nehmen mehr (bis 24—30) Tiegel auf, während Gebläseöfen wohl etwas weniger Brennmaterial und kürzere Schmelzzeit erfordern.

Man setzt die Tuten mit einem Fusse in gehörigen Zwischenräumen von einander und von den Ofenwänden direct auf den Rost; dagegen werden Tuten ohne Fuss zuvor auf Käse mit Thon lutirt und zwar zuweilen mehrere zusammen auf einen grossen Käse. Sind die Tiegel nicht am Kohlendeckel oder unter dem Fusse gezeichnet, so muss man sie in einer gewissen Reihenfolge in den Ofen setzen und in dieser auch wieder herausnehmen. Die Anzahl der einzusetzenden Tiegel richtet sich nach der Grösse der Oefen (S. 68) und der der Tuten. Je grösser letztere sind, desto langsamer wirkt die Hitze durch die dickere Gestübbewand.

Das Anfeuern der Windöfen kann entweder von unten oder von oben geschehen.

a) Beim Anfeuern von unten thut man vorsichtig zwischen die einzelnen Tuten glühende Kohlen, füllt dann den ganzen Ofenschacht mit nicht zu groben Holzkohlen oder Cokes oder abwechselnden Lagen von beiden, lässt bei geschlossenem Essenschieber und offenem Schachtdeckel das Feuer sich allmählich während $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden nach oben verbreiten, schliesst dann die Ofenmündung, öffnet den Zugschieber immer mehr und giebt nach dem Durchschlagen der Flamme eine etwa noch 1 stündige bis zur Weissgluth steigende Hitze.

Percy füllt den unten mit glühenden Kohlen versehenen Ofen ganz voll todter Kohlen, schliesst denselben, öffnet ihn nach 10 Minuten, wenn das Feuer gut in Brand gekommen, auf 10 Minuten, um das Feuer zu dämpfen, bis Wasser und Kohlensäure aus dem Erze entlassen, und steigert dann die Temperatur während 30—40 Minuten bis zur Weissgluth. — Klasek erhitzt im Windofen zu Přibram (S. 69) $^1/_4$ Stunde schwach, steigert $^1/_2$ Stunde die Temperatur und giebt zuletzt noch $^1/_4$ Stunde die stärkste Hitze, so dass die ganze Operation an 2 Stunden bei einem gutziehenden Ofen dauert.

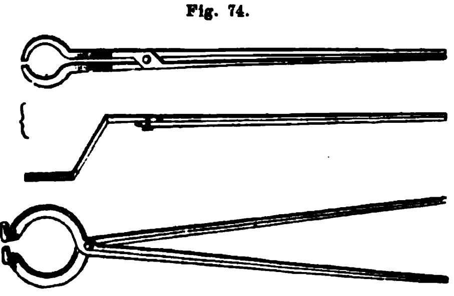
Während des Schmelzens giebt man von Zeit zu Zeit Brennmaterial nach, nachdem man zuvor durch Räumen mit einem Haken die glühenden Kohlen gedichtet hat; zuletzt lässt man das Brennmaterial so weit niedergehen, dass man die zuvor wohl mit einem Eisenräumer losgemachten Tuten mit einer Tiegelzange (Taf. VIII, Fig. 130) fassen und herausnehmen kann, worauf man sie etwas aufstösst und zum Erkalten hinstellt. Da bei diesem Verfahren wegen plötzlichen kalten Luftzutrittes die Tiegel leichter reissen und beim Schütteln des Tiegels sich Eisenkörnchen zerstreuen können, so ist es zweckmässiger, wenn die Kohlen bis zum Tiegeldeckel niedergebrannt sind, die Ofenmündungen und das etwa vorhandene seitliche Einsatzloch zu öffnen, die Esse zu schliessen, die Proben etwas erkalten zu lassen und sie einzeln oder mit dem Käse herauszunehmen. Lässt man sie im Ofen völlig erkalten, so haften die Tiegel bei aschenreicherem Brennmateriale, z. B. Cokes, fest an und der Ofen lässt sich weniger gut von Ansätzen reinigen.

Das Anfeuern von oben mit den S. 405 angegebenen Vortheilen geschieht, z. B. in der Pariser Bergschule, in der Weise, dass man den Ofenschacht nach dem Einsetzen der Tuten mit todten Kohlen bis mitten an den Fuchs füllt, glühende Kohlen oben auf thut, das Register ganz schliesst, das Feuer allmählich nach unten gehen lässt und dabei die verbrannten Kohlen ersetzt. Etwa 1 Stunde nach dem Anlassen schliesst man den Ofen, öffnet das Register ein wenig, schürt alle 5 bis 10 Minuten gleiche Theile Holzkohlen und Cokes nach, indem man nach dem Aufräumen der glühenden Kohlen erst eine Lage Cokes und dann eine nahezu gleiche Schicht Holzkohlen einbringt. Nachdem der Fuchs gereinigt und der Ofen wieder bedeckt ist, öffnet man das Register von Viertel- zu Viertelstunde immer mehr, bis dasselbe $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Stunden nach dem Anlassen völlig geöffnet ist. Dann muss der Ofen noch etwa $^1/_4$ Stunde in der stärksten Weissglühhitze bleiben, worauf man das Brennmaterial niedergehen lässt, die Tiegel herausnimmt und den noch heissen Ofen von Ansätzen reinigt.

Schmelzen im Gebläseofen.

2) Bei Anwendung eines Gebläseofens (S. 74) setzt man die Tuten mit Fuss auf eine Lage Quarzsand derart, dass der Theil der Tute, in welchem die Schmelzung vor sich gehen soll, im Focus je einer Düse steht. Auch lutirt man wohl Tuten mit Fuss, namentlich aber solche ohne Fuss auf eine feuerfeste Thonplatte und stellt diese so auf den Boden des Ofens, dass vor jede Düse eine Probe zu stehen kommt. Nachdem zwischen die Tuten glühende Kohlen geworfen und der Ofenschacht mit todten Kohlen von nicht zu grossem, möglichst gleichem Volum gefüllt worden, beginnt man ganz schwach zu blasen und steigert unter öfterem Zusammenrütteln der glühenden und Nachgeben von todten Kohlen während $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden die Temperatur zur hellen Weissgluth, wo dann zuletzt eine etwa 10 mm dicke Eisenstange, wenn sie in die Formregion eingehalten wird, nach 30 Secunden völlige Schweisshitze zeigen muss. Man bläst dann nieder und nimmt die Proben mit einer Tiegelzange (Fig. 74) einzeln oder gleich die ganze Thonplatte heraus, nachdem bei feststehendem Gebläseofen die vordern losen Einsatzsteine weggerissen worden.

Fig. 74.



Zu Fahlun[1]) in Schweden und auf ähnliche Weise zu Leoben erhitzte man in einem 8düsigen Sefström'schen Gebläseofen (S. 76) 4 Tiegel, jeden mit 3 g Eisenstein, etwa 1 St.; später wandte man kleinere Eisentuten ohne Fuss (Taf. VI, Fig. 86), sowie auch einen kleineren Ofen (S. 76) für 6 Tuten an, wodurch die Kosten des Apparates und der Proben vermindert sind.[2]) Die Tiegel, welche 1 g Eisenstein enthalten, werden auf eine Lage Quarzsand von Hanfkorngrösse so eingestellt, dass ihre mittlere Höhe sich im Focus der Düsen befindet, der Ofen mit gleichgrossen, durch einen Rätter gelassenen todten Kohlen von $^1/_2$ Cubikzoll Grösse gefüllt, glühende oben auf gethan, dann mit 2 mm Quecksilberpressung so lange (etwa $^1/_2$ Stunde) geblasen, bis sich das Feuer auf den Boden niedergezogen hat, dann während 15 Min. die Pressung bis auf 10 mm gesteigert und diese bis zum Ende beibehalten. Die Temperatur ist zuletzt gut, wenn ein 6—7 mm dicker Eisenstab in dem Feuer in 20 Secunden weissglühend wird und beim Herausziehen Schweissfunken wirft. Die Blasezeit bei erhöhter Pressung dauert etwa $^1/_2$ Stunde.

Behandlung der erkalteten Proben.

Die erkalteten Proben werden auf einer Eisenplatte möglichst nur von ihrem Deckel befreit, der Kohlendeckel weggenommen, der Inhalt des Tiegels auf Papier ausgestürzt und der mit der Schlacke zusammenhängende Roheisenregulus herausgenommen. Nachdem derselbe mit der Schlacke zusammen gewogen, giebt man in einem bedeckten Mörser einige Schläge auf die Schmelze, wobei der Roheisenkönig sich von der Schlacke trennt, betrachtet letztere auf dem Bruche, pulvert sie

1) v. Tunner's Jahrb. 1842, S. 96. 2) Ebend. 1853, S. 252.

dann, breitet das Pulver auf Glanzpapier aus und zieht, mit einem Magnet darin hin- und herfahrend, die noch eingemengten Eisentheilchen aus, indem man die etwa am Magneten adhärirende Schlacke abbläst. Unter Wasser folgen die Eisenpartikel dem Magnete noch leichter. König und Eisenkörnchen werden dann zusammen ausgewogen (bei grösserer Probeneinwage, z. B. 1 oder mehreren Probirctr. bis auf 1, bei geringerer bis auf $^1/_2$—$^1/_4$ Pfd.), und das gefundene Gewicht von dem Gesammtgewichte von Schlacke und Roheisen abgezogen, giebt das Gewicht der ersteren. Kennt man das Gewicht der fixen Zuschläge, so lässt sich jetzt auch ungefähr das Gewicht der fixen erdigen Bestandtheile im Erze finden.

Das gewogene Roheisenkorn, welches bis 10 Proc. fremde Bestandtheile (Kohlenstoff, Silicium, Schwefel, Phosphor, Arsen u. s. w.) enthalten kann (gewöhnlich 4—6 Proc.), wird im Eisenmörser zerstossen oder mittelst einer Pincette auf einem Ambos gehalten und erst schwach, dann stark so lange mit dem Hammer darauf geschlagen, bis Bruch erfolgt. Farbe auf dem Bruche und Zerbrechlichkeitsgrad des Königs, sowie die Beschaffenheit der Schlacke sind, wie später näher angegeben werden soll, die Hauptkennzeichen zur Beurtheilung der Richtigkeit der Beschickung und der Qualität des Roheisens.

War nach diesen Kennzeichen die Beschickung gut getroffen, so kann durch anderweitige Schmelzproben noch zu untersuchen übrig bleiben, wie weit man mit den Zuschlägen, z. B. von Kalk, herabgehen kann, um noch immer eine im Grossen zulässige Schlacke zu erhalten. Bei einer unrichtigen, z. B. zu sauren oder zu basischen Beschickung muss man nach Maassgabe der unten näher zu beschreibenden Kennzeichen die Proben mit passenderen Zuschlägen wiederholen, bis ein erwünschtes Schmelzresultat erfolgt.

Letztere Untersuchungen fallen, wie bereits (S. 400) bemerkt, weg, wenn es darauf ankommt, nur den Roheisengehalt und nicht auch das Schmelzverhalten der erdigen Beimengungen zu ermitteln. Man kann dann Zuschläge anwenden, welche eine ganz dünnflüssige Schlacke geben, in denen weniger leicht Eisenkörnchen hängen bleiben (z. B. Soda, Aetzkali, Flussspath, Kochsalz u. s. w.).

Theorie der Eisenprobe. Reduction.

Beim allmählichen Erhitzen der Beschickung in dem Kohlengestübbe der Eisentute nimmt letzteres an den Berührungsstellen mit dem oxydirten Eisen des Erzes Sauerstoff auf, es entsteht Kohlensäure und Kohlenoxydgas, welche erstere in Contact mit der glühenden Kohle der Wände ebenfalls in Kohlenoxydgas übergeht. Dieses durchdringt die noch poröse Beschickungsmasse und reducirt auch das im Innern derselben vorhandene Eisenoxyd. Damit die Reduction möglichst vollständig stattfinden kann, bedarf es einer gewissen Zeit. Steigert man nun zu Anfang die Temperatur zu rasch, so kann eine Frittung oder Schmelzung der erdigen Bestandtheile eintreten, bevor alles Eisen reducirt ist, und die Folge davon kann eine Verschlackung desselben sein, namentlich bei saurer Beschickung oder einem Gehalte derselben an Borax oder Glas. Wie bereits bemerkt, steigt die Temperatur bei Eisenproben im Gebläseofen rascher, als im Windofen. Nach Gay-Lussac lässt sich Eisenoxyd durch reines Kohlenoxydgas schon bei 400° C. reduciren, v. Tunner fand jedoch, dass in einem Gemenge von

Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Stickstoff u. s. w. eine vollständige Reduction im Eisenhohofen erst bei 650—700, ja selbst bei 900° C. stattfindet. Kohlensäure enthaltende Eisensteine, sowie kohlensaurer Kalk geben ihre Kohlensäure erst bei Temperaturen über 580° C. völlig ab, so dass dieselbe, durch den Kohlenstoff des Gestübbes zu Kohlenoxydgas reducirt, in dieser Periode auch wirksam wird.

Kohlung u. Schmelzung.

Während nun im Eisenhohofen die Kohlung des reducirten Eisens bei dem langsamen Niedergange der Gichten hauptsächlich durch gas- und dampfförmige Substanzen (Cyanverbindungen, Kohlenoxydgas u. s. w.) stattfindet, so dürfte in der Eisentute die Kohlung des reducirten Eisens bei der weit rascher steigenden Temperatur hauptsächlich erst nach der Schmelzung durch directe Berührung mit dem festen glühenden Kohlenstoffe vollendet werden, ohne dass jedoch die bekannte kohlende Wirkung von Kohlenoxydgas und Cyanverbindungen ausgeschlossen ist. Bei einer kalkreichen, einer hohen Temperatur ausgesetzten Eisensteinprobe riecht die Schlacke an der feuchten Luft, durch Zersetzung von Cyancalcium erzeugt, stets nach Blausäure, ersteres aus dem Kohlenstoffe des Gestübbes und dem Stickstoffe der nicht völlig aus dem Tiegel auszuschliessenden Luft bei Gegenwart von starken Basen (Alkali, Kalk) erzeugt.

Tritt bei einer zu leichtflüssigen Beschickung Schmelzung vor der Reduction des Eisenoxydes ein und verschlackt sich Eisenoxydul, so wird auch die Kohlung beeinträchtigt, indem das verschlackte Eisenoxydul an bereits entstandenes Kohleneisen Sauerstoff abgiebt. Auch eine zu strengflüssige Beschickung kann der Kohlung hinderlich sein, indem an den Wänden haften bleibende Schlacke den Contact des oxydirten oder bereits reducirten Eisens mit den Kohlentiegelwänden aufhebt. Die Kohlung des Eisens beginnt bei etwa 1000°, in der Schmelzhitze des Kupfers (1090°, nach Anderen 1054° C.) entsteht Stahl und bei etwa 1400° C. ist die Bildung des Roheisens vollendet, welches nach älteren Angaben bei 1600—1700° C. oder je nach seiner Qualität auch schon früher schmilzt. Nach älteren Angaben liegen die Schmelzpunkte der Eisencarbonate höher (z. B. nach v. Tunner von weissstrahligem Roheisen bei 1600°, von grauem bei 1700°, von Stahl bei 1700—1900° und von Schmiedeeisen von 1900—2100°), als nach neueren Ermittelungen (z. B. nach Becquerell von Roheisen bei 1050—1200°, von Stahl bei 1300—1400° und von Schmiedeeisen bei 1600° C.).

Roheisenarten.

Auf die Qualität des erfolgenden Roheisens sind die angewandte Temperatur und ihre Dauer, sowie die Anwesenheit gewisser Verunreinigungen im Erze hauptsächlich von Einfluss. Weisses Roheisen, hart und spröde, entsteht im Allgemeinen bei einer durch Alkalien oder Manganoxydul leichtflüssig gemachten Beschickung und nicht zu hoher und zu anhaltender Schmelztemperatur; die Bildung des weissen Eisens begünstigt auch bei höherer Temperatur ein Gehalt der Beschickung an Schwefel, Phosphor und Arsen, ferner verschlacktes Eisenoxydul, welches entkohlend wirkt, und auch ein grösserer Mangangehalt des Erzes. Letzterer pflegt mit dem Kalkgehalte und der Schmelztemperatur zu steigen und bei Anwendung roher manganhaltiger Erze grösser zu sein, als bei Anwendung gerösteter oder verwitterter. Sili-

cium kommt in weissem Roheisen in geringeren Mengen vor, als im grauen, weil die Kieselsäure zur Reduction höhere Temperatur erfordert. Wie bemerkt (S. 399), kann ein Flussspathzusatz die Reduction der Kieselsäure begünstigen. Graues Roheisen entsteht bei einer zum Schmelzen hohe Temperatur verlangenden strengflüssigen, z. B. kalk- oder magnesiareichen Beschickung oder auch bei leichtflüssiger Beschickung, wenn dieselbe anhaltend einer zu hohen Temperatur ausgesetzt worden, und zwar ist in beiden Fällen die Graphitausscheidung im und auf dem Könige um so bedeutender und dieser um so schwärzer und zerbrechlicher, je höher und anhaltender die Hitze. Den Uebergang vom grauen zum weissen Roheisen macht das halbirte ohne oberflächliche Graphitausscheidung. Graues Roheisen enthält um so mehr dasselbe weniger fest machendes Silicium, je kieselsäurereicher die Beschickung und je höher die Schmelztemperatur; der Siliciumgehalt vermindert sich mit steigendem Kalkzuschlage bei hoher Schmelztemperatur, desgleichen wird durch beide ein Schwefelgehalt im grauen Roheisen herabgedrückt. Auf den Phosphorgehalt desselben wirkt der Kalkgehalt der Beschickung weniger, scheint jedoch mit steigendem, grössere Strengflüssigkeit herbeiführendem Kalkgehalte zuzunehmen, indem sich dann bei der erforderlichen höheren Temperatur die schwer reducirbare Phosphorsäure in grösserer Menge reducirt. Zink und Blei im Erze verflüchtigen sich. Ersteres siedet nach Deville bei 1040°, nach Thum bei 1000° C. und Blei unter Luftabschluss bei 1600—1800°, verdampft aber bei Luftzutritt schon in heller Rothgluth.

Beurtheilung des Schmelzresultates.

Zur Beurtheilung des Schmelzresultates dienen der allgemeine Habitus der geschmolzenen Masse, das Ansehen der Schlacke und des Königs äusserlich und auf dem Bruche, sowie dessen Hämmerbarkeit.

Allgemeiner Habitus d. Schmelze.

1) Allgemeiner Habitus der Schmelze.

a) Die Beschickung war in gutem Flusse, wenn sich unten an der keine Eisenkügelchen einschliessenden Schlacke ein runder (nicht eckiger) stahlgrauer Roheisenkönig befindet. Trotzdem können Schlacken- und Roheisenbeschaffenheit nicht erwünscht sein. Die Probe ist nur als völlig gerathen anzusehen, wenn der äusserlich entweder graphitfreie oder wenig graphitische König auf dem Bruche halbirt oder lichtgrau, feinkörnig und nicht leicht zerbrechlich ist, während die Schlacke glasig, emailartig oder steinig erscheint, ohne bei ersteren beiden Aggregatzuständen grün gefärbt zu sein. Nicht runde, weisse Könige bei grüner, glasiger Schlacke sind zu verwerfen, während stark graphitische Könige mit grobkörnigem Gefüge und von geringer Festigkeit bei steiniger oder erdiger Schlacke wohl noch passiren, obgleich sie den Eisengehalt etwas zu hoch erscheinen lassen.

b) Es zeugt von zu viel Kieselsäure oder der Anwesenheit von Eisensilicaten eine aufgeblähte grüne Schlacke mit eingemengten Schalen oder platten Körnern eines minder gekohlten hellen, geschmeidigen Eisens, dadurch entstanden, dass Verschlackung des Eisenoxyduls früher eintrat, als dessen Reduction stattgefunden hatte, infolge dessen das Eisensilicat auf bereits gekohltes Eisen entkohlend

wirkte und die dabei gebildeten Gase die grünfleckige Schlacke zum Aufblähen brachten. In solchem Falle bedarf es erhöhter Kalkzuschläge.

c) Eine zu niedrige Schmelztemperatur oder zu strengflüssige, z. B. an Kalkerde und Magnesia zu reiche und an Thonerde zu arme Beschickung wird angezeigt durch eine unvollständig geschmolzene oder gar nicht geschmolzene pulverige Schlacke mit eingemengten kleineren oder grösseren, äusserlich glatten und infolge unvollständiger Kohlung etwas hämmerbaren, von der Schlacke schwierig zu trennenden Roheisenkörnern, welche sich nicht zu einem Könige vereinigen konnten. Zuschläge von quarzigem Thone oder quarzreichem Thonschiefer werden die überschüssige Kalkerde neutralisiren und sollte die Strengflüssigkeit von Magnesia herrühren, so muss neben Kieselsäure Kalk zugeschlagen werden, um den Magnesiagehalt herabzudrücken (S. 401).

Schlackenbeschaffenheit.

2) Schlackenbeschaffenheit[1]) hinsichtlich des Aggregatzustandes und der Farbe.

a) Gute Schlacken sind farblos, an den Kanten durchscheinend, glasig oder halbglasig, porzellan- oder emailartig bei weisser, hellgrauer oder bläulichgrauer Farbe. Auf das glasige oder emailartige Ansehen ist von Einfluss der Kieselsäuregehalt der Beschickung und die Schnelligkeit des Erkaltens; je rascher dieses geschieht, um so glasiger bleibt die Schlacke. Der zugehörige runde König ist grau oder halbirt, ohne Graphitausscheidung auf der Oberfläche, zähe und trennt sich von der Schlacke vollkommen und leicht. Amethystfarbige glasige oder email- bis steinartige gelblichgrüne oder braune Schlacken deuten auf Manganoxydul; Thonerde, in richtiger oder grösserer Menge vorhanden, erzeugt dunklere graue Farben, welche mit dem Abnehmen der ersteren und dem Zunehmen von Kalk lichter werden; desgleichen färbt Kohlenstoff grau, Magnesia in grösserer Menge bräunlich. Schwefel und Titan in grösserer Menge erzeugen schwarze und letzteres auch colophoniumartige, äusserlich eigenthümlich gerunzelte Schlacken, die zuweilen, so wie der König, mit kupferrothem Cyanstickstofftitan überzogen sind. Schwefelcalcium giebt geaderte oder gefleckte, beim Anhauchen nach Schwefelwasserstoff riechende Schlacken. Blaue Färbungen können von Titan, Phosphor, einer Ultramarinbildung oder von optischen Verhältnissen erzeugt werden.

b) Zu kieselsäurereiche Schlacken sind mehr oder weniger durchsichtig, glasig, leichtzerbrechlich, scharfkantig, grüngefärbt und schwieriger von dem weissen geschmeidigen, zuweilen eckigen (kohlenstoffarmen) Eisenkorne zu trennen (S. 411).

c) Ein Ueberschuss an Basen, namentlich an Kalk- und Talkerde, ertheilt der Schlacke ein porzellanartiges, steiniges bis erdiges Ansehen, rauhen, zuweilen krystallinischen Bruch bei heller, grauer, gelbgrüner oder brauner, in den beiden letzteren Nüancen von Mangan herrührender Farbe. Der gleichzeitig entstehende mehr oder weniger graphitische König ist leichter zerbrechlich. Bei sehr hohem Kalkgehalte

1) Analysirverfahren f. Schlacken in Americ. Chemist 1877, Nr. 80, p. 303. Kalkbestimmung in B. u. h. Ztg. 1879, S. 291. Trennung von Eisen, Thonerde und Mangan nach Classen in Fresen. Ztschr. 1879, S. 175. Phosphorgehaltbestimmung nach Stein in Berggeist 1880, Nr. 80.

zerfällt die Schlacke unter Entwickelung eines Geruches von Blausäure zu Pulver, es kann sich aber noch das Roheisen zu einem sehr graphitischen Könige vereinigt haben. Die in solchen Fällen erforderlichen Zuschläge sind die oben (S. 203) angeführten.

Qualität des Roheisens.

3) Beschaffenheit des Roheisenkönigs.

a) Gutgerathene Könige haben äusserlich, ohne merkliche Graphitausscheidung, ein stahlgraues Ansehen bei kugeliger Form, zerbrechen unter dem Hammer schwieriger, sind auf dem Bruche feinkörnig und grau oder halbirt; bei Titan ist der stark graue König äusserlich glatt, zerbrechlich, mit krystallinischem Bruche und hängt fest an der oben (S. 412) näher charakterisirten Schlacke.

b) Ein äusserlich und innerlich graphitischer, grobkörniger, schwarzgrauer, leicht zerbrechlicher König deutet auf zu hohe oder zu anhaltende Temperatur, mag diese zum Schmelzen einer zu strengflüssigen Beschickung erforderlich gewesen oder unnöthiger Weise bei einer leichtflüssigeren Beschickung gegeben sein. Danach fallen auch die Schlacken verschieden aus (S. 412). In ersterem Falle sind sie steinig oder erdig im Bruche.

c) Zu kohlenstoffarmes Eisen, hauptsächlich durch Einwirkung von verschlacktem Eisenoxydul auf bereits gekohltes Eisen gebildet (S. 411), erscheint als gestrickter, eckiger, glänzender und sehr geschmeidiger, zuweilen angelaufener König, an welchem eine grüne Schlacke fest haftet oder den König ganz umgiebt.

d) Weisses Roheisen kann entstehen bei einer durch Manganoxydul oder Alkalien leichtflüssig gemachten Beschickung, wo dann dasselbe, infolge des Mangangehaltes, bei guter Schlacke im Bruche wohl blättrig, krystallinisch oder dicht ist; bei grüner eisenoxydulhaltiger Schlacke als kohlenstoffarmes Eisen; bei Anwesenheit von Schwefel, Phosphor, Arsen, Mangan, Chrom u. s. w. Bei Schwefel ist das Korn auf dem Bruche weiss oder lichtgrau und wohl von netzförmiger Structur; bei Phosphor weiss, hart und unter dem Hammer leicht zerbrechlich; bei Mangan äusserlich glatt, hart, leicht zerbrechlich, krystallinisch und dicht im Bruche; bei Chrom glatt, gut geschmolzen von zinnweisser Farbe, krystallinischem Bruche bis zu einer halbgeflossenen weissen oder lichtgrünen schwammigen Masse, je nach dem Chromgehalte; die stark gefärbte colophoniumbraune Schlacke ist zuweilen mit einer dünnen metallischen Schicht überzogen.

Bestimmg. fremder Bestandtheile.

Die fremden Bestandtheile im Roheisen müssen auf gewichtsanalytischem Wege nach Anleitung der S. 5 citirten analytisch-chemischen Lehrbücher oder nach in siderometallurgischen Schriften vorgeschriebenen besonderen Methoden ermittelt werden. Eggertz hat einfache Methoden zur Bestimmung eines Schwefel-[1]), Phosphor-[2]), Kohlenstoff-[3]), Silicium-[4]) und Kupfergehaltes[5]) im Eisen angegeben, welche sich auf jeder Hütte in kurzer Zeit auch von Personen ausführen lassen, die keine geübten Analytiker zu sein brauchen. Solche praktische Methoden geben aber nur

1) v. Tunner, Eisenhüttenwesen in Schweden, 1858, S. 31. B. u. h. Ztg. 1862, S. 95; 1879, S. 50. Kerl, Eisenprobirkunst, S. 23. 2) B. u. h. Ztg. 1860, S. 412; 1861, S. 372; 1879, S. 383. Dingl. 218, 492 (Uelsmann). 3) B. u. h. Ztg. 1863, S. 373; 1864, S. 377; 1875, S. 440; 1881, S. 261 (Eggertz); 1869, S. 447 u. 1874, S. 193 (v. Ehrenwerth); 1869, S. 448 (Gruner); 1874, S. 468 (Kellberg); 1875, S. 79. Iron 1879, Nr. 325 (Tamm); 1879, S. 50 (Ledebur); 1881, S. 62 (Parkes). Oest. Ztschr. 1880, Nr. 21 (Westmoreland). Kerl, Eisenprobirkunst, 1875, S. 47. 4) B. u. h. Ztg. 1865, S. 377. 5) Ebend. 1862, S. 218. Oest. Jahrb. 10, 501 (Richter). Dingl. 224, 628 (Boussingault).

dann zuverlässige Resultate, wenn man sich mit Hinsicht auf scheinbare Kleinigkeiten, z. B. Quantität und Stärke der Reagentien, an die Vorschriften hält, welche ein langes und mühseliges empirisches Probiren als die zweckmässigsten erscheinen lässt. In dieser Beziehung sind die Eggertz'schen Methoden besonders empfehlenswerth. Von zweckmässigen Methoden zur Prüfung der Eisencarburete auf Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium wird in § 173—177 die Rede sein.

Zusammenstellung des Schmelzresultates.

Um neben dem Roheisengehalte Kenntniss von der Menge der im Erze enthaltenen erdigen Bestandtheile, dem Sauerstoffgehalte des Eisens u. s. w. zu erhalten, lässt sich das Schmelzresultat nach Berthier und Rivot wie folgt zusammenstellen:

Nennt man P das Gewicht von Schlacke und Roheisenkönig zusammen, F dasjenige des letzteren, $P-F$ das Gewicht der Schlacke, M die fixen Bestandtheile im Erze und N diejenigen in den Zuschlägen, so sind dem Versuche unterworfen $M+N$ und man hat davon erhalten P. Die Differenz von $P-(M+N)$ giebt nahezu den Sauerstoffgehalt an, den das Erz verloren hat. Mittelst desselben kann man den Eisenoxydgehalt des Erzes und daraus seinen reinen Eisengehalt berechnen, welcher sich durch die erhaltene Roheisenmenge controliren lässt, indem man — bei Abwesenheit von Schwefelungen, schwefel-, phosphor- und arsensauren Salzen und Manganoxyd im Erze — im Roheisenkönig 5 Proc. fremde Bestandtheile annimmt. Sind solche Substanzen im Erze vorhanden, so lässt sich eine derartige Rechnung überall nicht ausführen.

Ergab sich nach der Berthier'schen Probe (§ 167) die Menge der erdigen Bestandtheile (Quarz, Thon, Kalk, Magnesia) zu A, so repräsentirt die Differenz zwischen dem Gewichte der Schlacke und der Summe der Gewichte der zugefügten verschlackbaren Bestandtheile

$$P-F-(A+N)$$

das Gewicht der im Erze enthaltenen verschlackbaren Bestandtheile, welche in die Schlacke übergegangen und bei der Berthier'schen Probe nicht bestimmbar sind (als: Thonerde, Manganoxyd, Alkalien u. s. w.).

Verfahren.

166. Englische Eisenprobe.[1] Man wendet unausgefütterte cornische Thon- (S. 98, Fig. 37) oder besser Graphittiegel an, thut in dieselben 100—1000 Grains (7—70 g) Erz im Gemenge mit 20—25 Proc. Kohlenpulver, Cokesklein oder Anthracitpulver und den Percy'schen Flussmitteln (S. 403), lutirt die bedeckten Tiegel und versetzt sie während 1 Stunde im Windofen bei Cokes oder Anthracit allmählich in Weissglühhitze. Es muss ein gutgeschmolzener König und eine glasige, durchscheinende, schwach grüne oder graue Schlacke erfolgen, aus welcher einzelne Körner mit dem Magnete ausgezogen werden. Von 500 Grains Rotheisenstein erfolgten z. B. mit 200 Gr. Glas, 300 Gr. Kalk und 120 Gr. Anthracitpulver 345 Gr. = 69 Proc. Roheisen und mit 250 Gr. Schieferthon, 300 Gr. Kalk und 120 Gr. Anthracitpulver $69^1/_2$ Proc. Roheisen.

167. Berthier's Verfahren zur Ermittelung der schlackengebenden Bestandtheile auf trockenem und nassem Wege.

Zweck der Probe.

Diese Probe[2]) bezweckt, mittelst einfacher analytisch-chemischer

1) Percy-Wedding's Metallurgie, 2, 460. 2) Berthier, Handb. d. met. analyt. Chem., deutsch von Kersten, 1836, 2, 273.

Operationen die erdigen Bestandtheile in einem Erze der Qualität und Quantität nach kennen zu lernen, um danach eine richtige Beschickung für die Eisenprobe auf trockenem Wege zusammensetzen zu können (S. 401).

Die Probe erstreckt sich eigentlich nur auf die Bestimmung des Glüheverlustes, des Kalkerde-, Thon- und Quarzgehaltes, lässt aber auch mit passender Modification diejenige eines Magnesia- und Thonerdegehaltes zu. Der Untersuchung entziehen sich Mangan, Alkalien u. a. (Der Mangangehalt kann, wie unter Manganproben angegeben, gefunden werden.) Ermittelt man noch den Eisengehalt des Erzes auf nassem oder trockenem Wege, so erhält man ein für die Praxis meist hinreichendes Bild von der Erzzusammensetzung.

Manipulationen.

Das Verfahren umfasst nachstehende Operationen:

Calciniren.

1) Calciniren zur Bestimmung der fixen Bestandtheile. 1 Probirctr. (5 g) des bei 100° C. getrockneten feingeriebenen Erzes wird auf einem Röstscherben einer etwa $^1/_4$ stündigen starken Rothglühhitze zur Austreibung flüchtiger Stoffe (Wasser, Kohlensäure, Bitumen) ausgesetzt. Eisenoxydul und Manganoxydul enthaltende Erze bedürfen zur Ueberführung in Oxyde einer längeren Oxydation. Dieselben werden zweckmässig 25—30 Min. geglüht, dann der Scherben aus der Muffel genommen, nach dem Erkalten etwas Salpetersäure auf die Masse getröpfelt und allmählich wieder bis zur Rothgluth erhitzt. Das Glühen muss so lange fortgesetzt werden, bis zwei Wägungen übereinstimmende Resultate geben. Sollte die geglühte Masse, was nach Anwendung von Salpetersäure leicht geschieht, am Scherben festhaften, so muss der Versuch in einem tarirten Platintiegel vorgenommen werden.

Schwefel- oder Arsenmetalle enthaltende Eisenerze glüht man anfangs für sich, dann 1—2 mal mit 10—15 Proc. Kohlenstaub, indem man nöthigenfalls zuletzt etwas Salpetersäure hinzufügt.

Kalk- u. Talkerdegehalt.

2) Bestimmung der Kalk- und Talkerde. Um sich von der Anwesenheit dieser kohlensauren Erden zunächst zu überzeugen, rührt man, ohne genau zu wägen, 2—3 Ctr. (10—15 g) Erz in einem Glase mit Wasser zusammen, so dass ersteres frei von Luftblasen wird, lässt das Erz sich setzen und giesst nach und nach concentrirte Salzsäure hinzu, wo dann eine nicht wahrnehmbare Gasentwickelung oder die Heftigkeit des Aufbrausens und die Grösse der Blasen anzeigt, ob überall Kohlensäure vorhanden und eventuell, ob sie an Kalk, Dolomit oder Eisenoxydul gebunden ist.

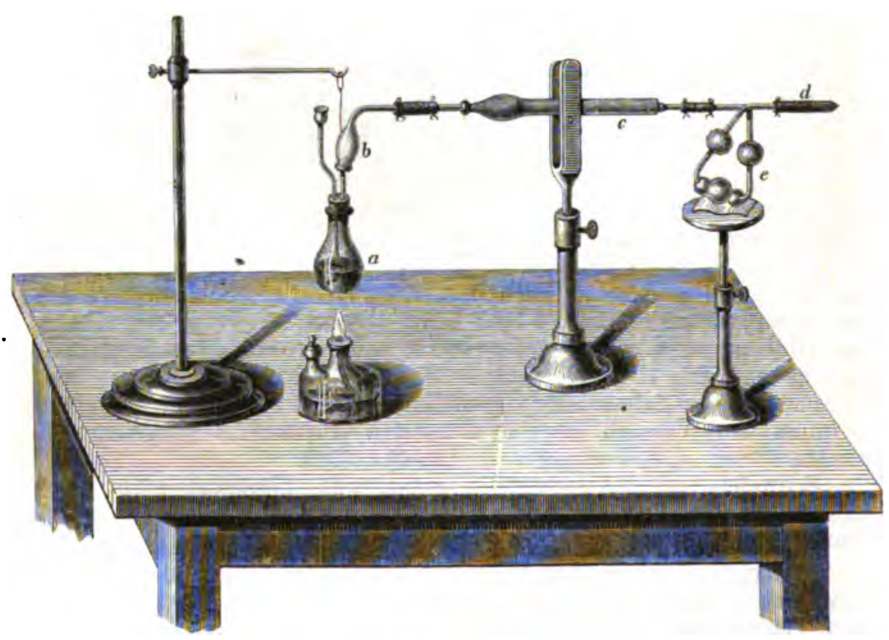
Bei Anwesenheit von kohlensaurer Kalk- und Talkerde wird 1 Probirctr. (5 g) feingeriebenes und bei 100° C. getrocknetes Erz in einem Kolben längere Zeit (4—6 St.) mit concentrirter Essigsäure oder stark verdünnter Salpetersäure in der Kälte oder nur in ganz geringer Wärme behandelt und öfters umgeschüttelt. Dabei lösen sich die Kalk- und Talkerdesalze auf und das Eisen bleibt nahezu unangegriffen, wenn man nicht zu concentrirte Salpetersäure oder höhere Temperatur beim Lösen anwendet, wo dann die Lösung gefärbt erscheint. Man filtrirt auf ein gewogenes Filter, süsst gut aus, trocknet Filter nebst Inhalt, wägt, zieht

das Gewicht des Filters vom Gesammtgewichte ab und findet aus der Differenz den Gehalt an kohlensaurer Kalk- und Talkerde. 100 CaO, CO_2 enthalten 56.3 CaO.

Ein gewogenes Filter verschafft man sich auf die Weise, dass man dasselbe zwischen 2 Uhrgläsern mit Klammer (Taf. VII, Fig. 150) etwas geöffnet im Wasser- oder Luftbade (Taf. IV, Fig. 56, 59) etwa 2 St. erhitzt, die geschlossenen Uhrgläser nebst Inhalt in einem Exsiccator (S. 134) erkalten lässt, die fest geschlossenen Gläser nebst Filter dazwischen wägt, das Filter herausnimmt, die Gläser abermals wägt und so das Gewicht desselben aus der Differenz findet.



Fig. 75.



Soll die Talkerde bestimmt werden, so übersättigt man das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak, filtrirt die gefällte kohlensaure Kalkerde ab, fügt zum Filtrate phosphorsaures Natron, lässt etwa 12 St. in der Wärme stehen, filtrirt die gefällte phosphorsaure Ammoniaktalkerde ab, trocknet, glüht, wägt und berechnet aus der gebildeten $2 MgO, P_2O_5$ mit 36.02 Proc. MgO den Talkerdegehalt.

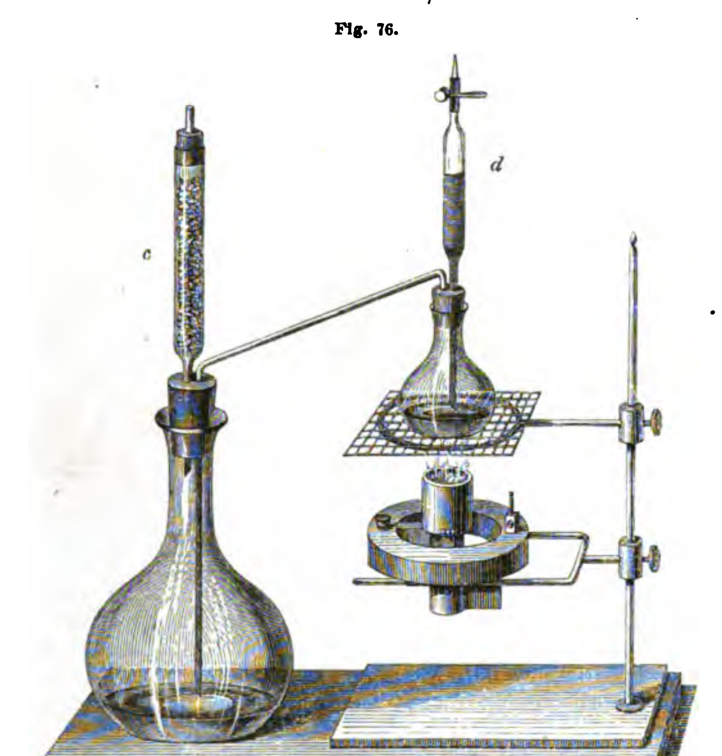
Man kann auch gleich das calcinirte Erz in vorhinniger Weise mit Essigsäure oder Salpetersäure behandeln, auf ein ungewogenes Filter filtriren und den ausgewaschenen getrockneten Rückstand nebst Filter erst auf einem bedeckten, dann auf dem offenen Röstscherben glühen, wo dann die Gewichtsdifferenz gleich den Gehalt an Kalk- und Talkerde angiebt.

Berechnet man, wieviel Kohlensäure derselbe binden kann und zieht deren Menge vom Glühverluste ab, so ergiebt sich der Wasser-

gehalt, wenn das Erz durch höhere Oxydation sich nicht verändert hat und kein Bitumen enthält.

Zur genaueren Ermittelung der Kohlensäure behufs Berechnung des an dieselbe gebundenen Kalkgehaltes kann man sich des Kolbe'-schen Apparates (Fig. 75) bedienen. Man thut in das Kölbchen *a* mit unten aufwärts gebogenem Trichterrohre 2—3 g oder mehr Erz und lässt durch das Trichterrohr Wasser, dann Salzsäure einfliessen, indem man an dem Kautschukrohre *d* saugt. Sodann lässt man einen Tropfen Quecksilber in die Trichterröhre fallen, welcher in dem unten ge-

Fig. 76.



krümmten Theile der Röhre einen Abschluss nach Aussen bildet. Die aus *a* tretende Kohlensäure setzt mitgerissenes Wasser in der Kugel *b* und in dem Chlorcalciumrohre *c* ab und wird dann im Kaliapparate *e* absorbirt. Nach dem Aufhören der Gasentwickelung lässt man durch Saugen bei *d* wieder Salzsäure durch das Trichterrohr in *a*, wonach das in *a* gelangende Quecksilbertröpfchen wieder in dem Trichterrohre zu ergänzen ist. Sobald sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, erhitzt man die Flüssigkeit in *a* zum Kochen, saugt bei *d* alle Kohlensäure durch den Kaliapparat und wägt diesen.

Man kann auch die frei gemachte Kohlensäure an Kalkerde binden und erstere aus der Menge des Kalkcarbonates berechnen. Man

bringt das abgewogene Erz in einer Kochflasche über die Lampe (Fig. 76), lässt aus der Pipette *d* mit Quetschhahn Salzsäure in letztere zutröpfeln und leitet die entwickelte Kohlensäure in eine grössere schwach zu erwärmende Flasche, in welche durch ein mit Glassplittern gefülltes Rohr *c* Kohlensäure absorbirendes Ammoniak eingegossen wird. Man kocht den Inhalt des kleinen Kolbens zuletzt zur völligen Austreibung der Kohlensäure, spült die Röhre mit Glassplittern mit Wasser in die grosse Flasche aus, schüttet in diese Chlorcalcium, lässt die gefällte kohlensaure Kalkerde sich absetzen, decantirt mit heissem Wasser, filtrirt, wäscht mit warmem destillirtem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt, wo dann 100 Kalkerde 78.57 Kohlensäure oder 178.57 kohlensaurem Kalke entsprechen.

Soll die Kalkerde maassanalytisch bestimmt werden, so übergiesst man den feuchten Niederschlag von kohlensaurem Kalk in der Flasche mit Wasser und abgemessener überschüssiger Normalsalpetersäure (S. 46) und titrirt die freie Salpetersäure mit Normalalkalilösung (S. 46) zurück, wo dann jeder verbrauchte ccm von ersterer Normalsalpetersäure 0.028 g Kalkerde = 0.05 g kohlensaurer Kalkerde = 0.022 g Kohlensäure entspricht.

Quarz- und Thongehalt.

3) Ermittelung des Thon- und Quarzgehaltes. 1 Ctr. (5 g) getrocknetes, feingepulvertes Erz wird mit concentrirter Salzsäure oder mit Königswasser gekocht, zur Trockne gedampft, einige Tropfen Salzsäure hinzugefügt, in heissem Wasser aufgenommen, filtrirt, der Rückstand ausgewaschen, mit dem Filter getrocknet, zuerst in einem bedeckten, dann in einem offenen Röstscherben geglüht und die geglühte Masse gewogen. Dieselbe kann, was man mittelst einer Loupe und durch Reiben mit den Fingern gewahrt, entweder nur in Quarz oder Thon oder in einem Gemenge aus beiden bestehen.

Soll der Thonerdegehalt ermittelt werden, so schliesst man den gewogenen Rückstand durch Glühen mit Alkali (S. 38) in einem Platintiegel auf, erweicht die Schmelze in salzsäurehaltigem Wasser, dampft in einer Porzellanschale oder im Kolben mit Salzsäure zur Trockne, befeuchtet die trockene Masse mit einigen Tropfen Salzsäure, digerirt mit Wasser, filtrirt, wäscht die Kieselsäure gut aus, trocknet, glüht und wägt, wo sich dann aus der Differenz der Thonerdegehalt annähernd und für den vorliegenden Zweck meist hinreichend genau ergiebt.

Dieses Verfahren liefert keine genauen Resultate, indem beim Behandeln des Erzes mit Säuren Thonerde theilweise in Lösung geht, weniger derjenige Theil, welcher als Silicat vorhanden, als derjenige (die sogenannte freie Thonerde), welcher das isomorphe Eisenoxyd vertritt. Letzteren Antheil Thonerde erfährt man ungefähr, wenn man $^1/_2$ g Erz mit dem 8fachen Soda durch etwa 20 Min. langes Glühen aufschliesst, das gebildete Natronaluminat mit Wasser auszieht und aus der Lösung die Thonerde durch Ammoniak fällt. Der Gesammtgehalt an Thonerde in einem Erze muss auf gewöhnlichem analytischem Wege bestimmt werden.

Ein Schwerspathgehalt alterirt das obige Proberesultat und muss auf analytischem Wege ermittelt werden. Derselbe könnte in dem Rückstande vom Lösen in Königswasser mit Quarz verwechselt werden, wird jedoch meist schon in den Erzstücken als solcher erkannt worden sein.

2. Capitel.

Nasse Eisenproben.

168. Allgemeines. Es giebt für den dokimastischen Gebrauch[1]) hinreichend einfache und in verhältnissmässig kurzer Zeit zu brauchbaren Resultaten führende Proben auf gewichts- und maassanalytischem Wege, u. zw. empfehlen sich auf ersterem die Fuchs'sche und die elektrolytische Eisenprobe, auf letzterem von den vielen vorgeschlagenen Methoden gewisse Oxydationsproben (mit Chamäleon und saurem chromsaurem Kali) und Reductionsproben (mit Zinnchlorür und Jodkalium). Colorimetrische Proben[2]) zur Bestimmung geringer Eisengehalte haben sich nicht recht anwendbar bewiesen.

Verschiedene Proben.

Wagner[3]) hat die Empfindlichkeitsgrenze des Eisens gegen mehrere Reagentien ermittelt und darauf eine Methode zur annähernden Bestimmung desselben basirt. Es waren noch nachzuweisen mit Blutlaugensalz $^1/_{500}$ mg, mit Schwefelcyankalium $^1/_{1600}$ mg und mit Gerbsäure $^1/_{800}$ mg Eisen.

Auflösen der Erze.

Als geeignetstes Auflösungsmittel für die bei 100—120° getrockneten Eisenerze dient Salzsäure von verschiedenem Grade der Concentration, nur seltener, wenn dieselbe schädlich influirt, Schwefelsäure (z. B. bei volumetrischen Proben mit Chamäleon), verdünnt oder concentrirter (1 concentrirte Säure und 1 Wasser). Man wendet nur Digestionswärme, keine Kochhitze an. Manche Eisensteine schliessen sich in gewöhnlicher Salzsäure ohne Schwierigkeit auf (die meisten Braun-, Spath- und Thoneisensteine, Kohleneisensteine in geglühtem Zustande), manche (Eisenglanz, dichter Rotheisenstein, Magneteisenstein) bedürfen zur genügenden Zersetzung nur einer sehr feinen Zertheilung und andauernder (etwa 3stündiger) Erwärmung (bei Salzsäure auf etwa 50°, bei Schwefelsäure auf Siedehitze) unter öfterem Umschütteln, ohne die umständliche Operation des Aufschliessens mit kohlensaurem Kali-Natron (S. 30) oder doppelt schwefelsaurem Kali (S. 39) oder eine vorherige Reduction mit Wasserstoffgas[4]) (S. 40) oder das Lösen unter Druck (S. 37) immer nöthig zu machen. Ein Abfiltriren des etwa bleibenden eisenfreien Rückstandes (Quarz, Schwerspath, Thon u. s. w.) ist öfters nicht erforderlich, wenn durch dessen Menge und Farbe die Deutlichkeit der Reaction nicht beeinflusst wird.

Ein dunkel gefärbter Rückstand kann, auch wenn der Eisengehalt vollständig in Lösung gegangen ist, von einem Chromgehalte (z. B. bei Magneteisenerz), von eingesprengten Kiesen oder von organischen Substanzen herrühren (Rasenerze, Kohleneisensteine, manche Sphärosiderite u. s. w.). Ein solcher Rückstand wird — nachdem nöthigenfalls bei Ausscheidung von gelatinöser Kieselsäure zur Trockne gedampft, die trockene Masse mit Säure befeuchtet und mit Wasser aufgenommen ist — abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit dem

1) B. u. h. Ztg. 1879, S. 39 (Ledebur). 2) Ebend. 1852, S. 584; 1854, S. 280. Erdm. J. f. pr. Chem., Bd. 56, S. 255. Bgwfd. 19, 7. 3) Fresen. Ztschr. 19, 18. 4) Hart glüht die Erze erst im Sauerstoff-, dann im Wasserstoffstrome (B. u. h. Ztg. 1876, S. 447).

Filter geglüht, wobei er entweder weiss wird, was auf Vorhandensein von nunmehr verbrannten organischen Substanzen im Erze deutet, oder gefärbt bleibt, was eine nicht vollständige Zersetzung des Probirgutes anzeigt, namentlich bei rother Farbe auf einen Eisenrückhalt schliessen lässt. In solchem Falle schliesst man den Rückstand mit der 5fachen Menge kohlensaurem Kali-Natron (S. 30) auf, erweicht die Schmelze mit Wasser, säuert dieselbe in einer Porzellanschale mit Säure an, dampft zur Trockne, fügt etwas Säure, dann Wasser hinzu, filtrirt die Kieselsäure ab und giebt das noch eisenhaltige Filtrat zur Hauptlösung. Organische Substanzen lösen sich in Berührung mit Säuren theilweise und ertheilen der Flüssigkeit eine gelbliche oder bräunliche Farbe, welche bei maassanalytischen Untersuchungen entweder die Erkennung des Reactionsendes erschweren oder dieselbe durch reducirende Einwirkung auf das Reagens unmöglich machen kann (Chamäleonprobe). In solchem Falle muss man das Erz vor dem Lösen auf einem Röstscherben oder in einem Porzellantiegel bei Luftzutritt zur Zerstörung der organischen Substanz glühen.

Oxydationszustand des Eisens.

Soll beim Auflösen Eisenchlorür oder Oxydulsalz erhalten werden und ist somit der Luftzutritt zu vermeiden, so verfährt man nach S. 37.

Manche Proben verlangen zur Hervorbringung geeigneter Reactionen die Anwesenheit des Eisens als Oxydsalz (Fuchs' und Mohr's Probe) und muss dann vorhandenes Oxydulsalz durch Erhitzen mit chlorsaurem Kali höher oxydirt werden, indem man immer nur kleine Mengen krystallisirtes Salz hinzuthut und zuletzt das Chlor wegkocht. Mit Eisenkaliumcyanid ist dann ein Tröpfchen der Flüssigkeit auf einem Porzellanscherben zu behandeln, wobei sich keine blaue Färbung mehr zeigen darf. Andere Proben bedingen ein Eisenoxydulsalz (Margueritte's Probe), in welchem Falle vorhandenes Oxyd durch Reductionsmittel (Zink, schwefligsaures Natron u. s. w.) in Oxydul überzuführen ist.

A. Gewichtsanalytische Proben.[1]

Probirmethoden.

169. Es soll im Folgenden von der Fuchs'schen und der elektrolytischen Probe die Rede sein.

Fuchs'sche Eisenprobe. Theorie.

1) Probe von Fuchs.[2] Diese Probe setzt das Vorhandensein des Eisens als Eisenchlorid voraus, weshalb in den Erzen anwesendes Eisenoxydul beim Auflösen in Salzsäure durch chlorsaures Kali höher oxydirt werden muss. Wird die angesäuerte gelbe oder braune Eisenchloridlösung bei Luftabschluss mit metallischem Kupfer anhaltend erhitzt, so entfärbt sich die Flüssigkeit unter Bildung von Eisen- und Kupferchlorür ($Fe_2Cl_6 + 2Cu = 2FeCl_2 + Cu_2Cl_2$) und es lässt sich alsdann aus dem Verluste an Kupfer, welches als Chlorür in Lösung gegangen, der Eisengehalt berechnen, indem 1 Aeq. Eisen (56) 1 Aeq.

---

1) Vollständige Erzanalyse in Fresen. quant. Analyse, 6. Aufl., 2, 401. 2) Erdm. J. f. pr. Chemie 17, 160; 18, 495. Dingl. 73, 1; 93, 307 (Fuchs). Erdm. J. 61, 127; 72, 28. B. u. h. Ztg. 1858, S. 70 (Löwe). Ebend. 1858, S. 70 (König). Ebend. 1860, S. 474 (List). Erdm. J. 64, 61 (Weeren). Pharmac. Centralbl. 1854, S. 864 (Kraut). Erdm. J. 70, 143 (Ebermayer). Jahrb. f. Pharmac. 12, 345 (Vogel).

Kupfer (63.5) entspricht. Bezeichnet x den gesuchten Eisengehalt, m den Kupferverlust, so hat man $63.5 : m = 56 : x$ und $x = \frac{m.56}{63.5}$.

Die Probe ist leicht auszuführen und erfordert wenig Geräthschaften.

Verfahren. Man erhitzt 1—3 g (etwa $^1/_2$ Probirctr.) sehr fein geriebenen Eisenstein in einem langhalsigen Kolben von 450—500 ccm Inhalt mit etwa 30 ccm concentrirter Salzsäure von 1.12 spec. Gew. bis zur vollständigen Zersetzung, wobei je nach der Oxydationsstufe des Eisens Chlorür, Chlorid oder beide entstehen können. Da die Probe das Vorhandensein von Eisenchlorid verlangt, so fügt man etwas chlorsaures Kali in Krystallen nach und nach vorsichtig hinzu (so dass kein zu starkes Aufschäumen stattfindet und im Halse nichts davon hängen bleibt, sonst muss dasselbe mit Säure hinabgespült werden), bis ein mit dem Glasstabe herausgenommener Tropfen Lösung auf Porzellan mit Eisenkaliumcyanid keinen blauen Niederschlag mehr, sondern nur eine grünbraune Färbung giebt, zum Beweise, dass alles Eisen als Chlorid vorhanden. Man kocht alsdann zur völligen Austreibung des freien Chlors etwa 5 Min., bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen und Indigopapier über der Kolbenmündung nicht mehr gebleicht wird, setzt dann noch etwas Säure zu, füllt den Kolben bis reichlich zur Hälfte mit destillirtem Wasser, bringt die Flüssigkeit zum Sieden, thut etwas doppelt kohlensaures Natron in die Flüssigkeit, senkt dann rasch einen genau abgewogenen Blechstreifen von galvanisch gefälltem Kupfer (etwa das 2—3fache Gewicht vom Erz), welcher im Luftbade (S. 84) bei 100° C. getrocknet und im Exsiccator (S. 134) erkaltet ist, an einem Platindrahte rasch in die Flüssigkeit, verschliesst zum Abschlusse der Luft den Kolben rasch mit einem Kautschukpfropfen, welcher entweder ein Kautschukventil hat (Taf. VI, Fig. 103) oder mit einer etwa 10 cm langen offenen Glasröhre versehen ist, und erhält die das Kupfer völlig bedeckende Flüssigkeit fortwährend im Sieden (nicht im lebhaften Kochen). Dabei verliert sich die braune Farbe des Eisenchlorides immer mehr und die Flüssigkeit wird zuletzt (nach 1—2 St. oder länger) farblos, wo dann alles Eisenchlorid durch das Kupfer unter Bildung von Kupferchlorür in Eisenchlorür, welche beide eine nahezu farblose Flüssigkeit geben, umgewandelt ist. Dabei verliert das Kupfer an Gewicht, indem das gebildete, in Wasser unlösliche Kupferchlorür sich in der Salzsäure auflöst.

Sobald die Lösung farblos geworden — bei Gegenwart anderer färbender Körper muss das Ende des Versuches an der Unveränderlichkeit der Farbe der länger gekochten Flüssigkeit erkannt werden —, so füllt man den Kolben rasch mit ausgekochtem warmem Wasser, zieht den Kupferstreifen am Platindrahte rasch, damit keine Oxydation des ersteren stattfindet, heraus, taucht denselben sofort in viel Wasser, spült den Streifen ab, entfernt den Platindraht, spült nochmals nach, trocknet das Kupfer unter Drücken, nicht Reiben, mit Fliesspapier ab, trocknet im Luftbade bei 100° C., lässt im Exsiccator erkalten, wägt und findet in obiger Weise aus dem Kupferverluste den Eisengehalt, wobei man 2 mg Kupfer, als durch Salzsäure zur Lösung gebracht,

vom Kupferverluste in Abrechnung bringt. Beim Trocknen des Kupferbleches reibt man nicht mit Fliesspapier, um anhaftendes fein zertheiltes Kupfer nicht zu verlieren.

Vorsichtsmaassregeln.

Zum Gelingen der Probe ist erforderlich:

1) Die Anwendung nicht zu concentrirter eisenfreier Salzsäure, weil sich Kupfer in solcher etwas löst. Man rechnet jedoch auch bei verdünnter Säure, wenn man 30 ccm davon genommen hat, 2 mg auf Kupferverlust durch dieselbe. Das entstandene Kupferchlorür ist in Salzsäure löslich, scheidet sich aber bei Zusatz von Wasser daraus ab, indem die Flüssigkeit milchicht wird.

2) Die völlige Abhaltung der Luft von der sehr oxydirbaren Lösung des Eisen- und Kupferchlorürs. Sobald dieselben sich höher oxydiren, werden von den gebildeten Chloriden entsprechende Mengen Kupfer aufgelöst und der Eisengehalt ergiebt sich zu hoch. Daher thut man das Kupfer erst in die siedende Flüssigkeit, erhält diese fortwährend im Sieden, lässt das Kupfer immer von der Flüssigkeit bedeckt sein, versieht den Kolben mit einem Kork, am besten mit Kautschukventil, oder man leitet, was das Sicherste ist, während des Siedens Kohlensäure in den Kolben und wäscht das rasch aus dem Kolben gethane Kupfer möglichst schnell in Wasser ab. Sollte während des Versuches so viel Flüssigkeit verkocht sein, dass die Gefahr eines Hervorstehens des Kupfers daraus vorhanden ist, so giesst man vorher zum Kochen erhitzte Salzsäure bei gelüftetem Stöpsel rasch in den Kolben und kocht weiter.

3) Die Abwesenheit von Titansäure und Arsensäure, welche zur Auflösung von Kupfer beitragen, indem erstere vom Kupfer in der Siedehitze, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur, zu Titanoxydul reducirt wird, welches sich in Salzsäure auflöst. Man muss deshalb in solchem Falle statt Siedehitze eine niedrigere Temperatur anwenden. Arsensäure wird ebenfalls durch Kupfer reducirt, indem sich dasselbe mit schwärzlich grauen Schuppen von Arsenkupfer bedeckt. Durch Glühen des Erzes mit Sodakali (S. 30) und Auslaugen des gebildeten arsensauren Alkalis muss dann das Erz für die Auflösung in Salzsäure vorbereitet werden.

Bestimmg. von Eisenoxydul neben Eisenoxyd.

Um in Eisenerzen u. s. w., welche gleichzeitig Oxyd und Oxydul enthalten (Magneteisensteine, Eisenfrischschlacken u. s. w.), deren relative Menge zu ermitteln, bestimmt man in vorhinniger Weise den ganzen Eisengehalt, löst unter Abschluss von Luft eine zweite Probe Erz in Salzsäure auf, thut, ohne vorher durch chlorsaures Kali höher zu oxydiren, gleich das abgewogene Kupfer ein, kocht bei Luftabschluss bis zum Farbloswerden und bestimmt in obiger Weise den Kupferverlust, welcher dann der Eisenmenge entspricht, die als Oxyd vorhanden. Zieht man dieselbe vom ganzen Eisengehalte ab, so erhält man die als Oxydul vorhandene Eisenquantität. Aus beiden Eisenmengen lässt sich der Gehalt an Eisenoxyd und Oxydul berechnen, indem 1 Eisen = 1.286 Oxydul = 1.428 Oxyd.

Da Manganoxyd und -Oxyduloxyd mit Salzsäure Chlor geben, welches ebenfalls das Kupfer angreift, so wird dadurch das Proberesultat alterirt.

Luckow's Verfahren.

2) Elektrolytische Probe. Nach Luckow[1]) lässt sich das Eisen aus neutralen Lösungen der Oxydulsalze nur unvollständig metallisch abscheiden, indem ein Theil des Oxyduls in Oxyd übergeht. Fügt man aber zur neutralen Eisenvitriollösung eine Lösung von citronensaurem Ammoniak mit etwas freier Citronensäure, so wird alles Eisen durch den galvanischen Strom glänzend niedergeschlagen, im Ansehen dem blanken Platin ähnlich. Dasselbe bleibt blank, wenn es nach dem Abspritzen mit Wasser mit säurefreiem Alkohol abgespült und nach dem Ablaufen desselben rasch getrocknet wird.

Classen's Verfahren.

Classen und v. Reis[2]) wenden eine mit oxalsaurem Ammoniak, wie bei Kupfer (S. 238), zubereitete heisse Lösung von Chlorid oder Sulfat an, wo sich dann, wenn Ammoniaksalz in hinreichender Menge vorhanden ist, das Eisen als glänzende stahlgraue, sehr fest haftende Masse auf dem Platin absetzt. Das reducirte Eisen kann ohne Oxydation tagelang der Luft ausgesetzt werden. — Zur Trennung des Eisens von Mangan leitet man in die wie bei Kupfer (S. 238) angegeben bereitete heisse Oxalatlösung von Eisen- und Manganoxydul bei wenig Mangan keinen zu starken Strom (2 Bunsen'sche Elemente genügen, bei hohem Mangangehalte mehr), wo sich dann zuerst Eisen am negativen Pole niederschlägt. Sobald der grösste Theil des oxalsauren Ammoniaks durch den Strom in kohlensaures übergeführt ist, zeigt sich am positiven Pole die charakteristische rothe Permanganatfärbung, und es scheidet sich Mangansuperoxyd hier ab. Da dasselbe nicht fest an der Elektrode haftet, auch die Fällung des Mangans nicht vollständig ist, so muss die Flüssigkeit, welche den grössten Theil des Superoxydes suspendirt, aber auch immer noch Mangan in Lösung enthält, zunächst zur Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks gekocht, der Rest von Ammoniak mit Salpetersäure neutralisirt, das Mangan durch Schwefelammonium gefällt und das Schwefelmangan im Wasserstoffstrome geglüht werden. Bei geringem Mangangehalte verläuft der Process rasch und die Trennung ist genau; beträgt der Gehalt an Mangan mehr als der doppelte des Eisens, so dauert die Fällung des letzteren länger und man muss das ausgeschiedene Superoxyd nochmals in Oxalsäure lösen, indem man von dieser ohne Unterbrechung des Stromes bis zum Eintritte einer rothen Färbung zusetzt, und nochmals den Strom einwirken lassen. Nach beendigtem Processe darf man letzteren nicht noch länger wirken lassen, da sich sonst Superoxyd fest auf dem Eisen ansetzt und letzteres dann nochmals in Oxalsäure gelöst und die Fällung wiederholt werden muss.

Auch gelingt die Trennung des Eisens von Thonerde auf elektrolytischem Wege, wenn man einen grossen Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak anwendet. Es scheidet sich dann das Eisen an der negativen Elektrode ab, während die Thonerde so lange in Lösung bleibt, als die Menge von oxalsaurem Ammoniak grösser ist als die des durch den Strom gebildeten kohlensauren Ammoniaks. Tritt schliesslich eine Thonerdefällung ein, so ist die Lösung eisenfrei, was sich durch Schwefelammonium controliren lässt. Man versetzt die neutrale oder schwach saure, event. mit Ammoniak neutralisirte Lösung

---

1) Fresen. Ztschr. 19, 18. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, 14, 1625, 1630.

(eine salzsaure ist weniger gut) mit oxalsaurem Ammoniak im Ueberschuss, erhitzt, setzt dann noch so viel festes Ammoniaksalz hinzu, dass auf 0.1 g der Oxyde 2—3 g davon kommen, elektrolysirt die heisse Lösung und unterbricht nach Ausfällung des Eisens den Strom, weil sich sonst bei längerer Dauer desselben ein Theil Thonerde fest auf dem Eisen ansetzt, so dass man dann letzteres nochmals in Oxalsäure lösen und fällen müsste. Ist die Menge des Aluminiums nicht grösser als diejenige des Eisens, so erfolgen ohne Weiteres genaue Resultate; im entgegengesetzten Falle muss der Thonerdeniederschlag ohne Unterbrechung des Stromes durch vorsichtiges Hinzufügen von Oxalsäure gelöst und wieder elektrolysirt werden.

B. Maassanalytische Proben.[1])

Auswahl d. Methoden.

170. Allgemeines. Die Bestimmung des Eisens geschieht entweder durch Titrirung auf Oxydul (Oxydationsproben) oder auf Oxyd (Reductionsproben). Das erstere Verfahren (mit Chamäleon oder doppeltchromsaurem Kali ausgeführt) ist für Erze das bequemste, in welchen das Eisen als Oxydul vorhanden ist, während dasselbe für Eisenoxyd enthaltende Erze eine, eine gewisse Zeit erfordernde Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul erfordert. Dieser Operation bedarf es nicht, wenn man mittelst Zinnchlorürs, unterschwefligsauren Natrons oder Jodkaliums auf Eisenoxyd titrirt. In Eisenoxydul enthaltenden Erzen lässt sich ersteres durch Oxydation mittelst chlorsauren Kalis in Oxyd überführen, welche Operation etwas weniger Zeit erfordert, als die Reduction des Oxydes zu Oxydul. Während bei der Chamäleonprobe als Lösungsmittel angewandte Salzsäure unter Umständen das Proberesultat beeinträchtigen kann und dieselbe deshalb öfters durch Schwefelsäure ersetzt wird, so lässt die Zinnchlorürprobe Salzsäure zu, welche Eisenoxyd enthaltende Erze meist leichter zersetzt, als Schwefelsäure. Von der grossen Anzahl empfohlener Eisenproben sollen nur die vorstehend bezeichneten als allgemeiner gebräuchlich im Folgenden näher betrachtet werden.

Vorarbeiten.

171. Oxydationsproben auf Eisenoxydul. Dieselben erfordern zunächst ein Zersetzen des Erzes durch Salz- oder Schwefelsäure, dann, wenn Eisenoxyd im Erze vorkommt, eine Reduction desselben zu Oxydul. Behufs der Zersetzung digerirt man das feingepulverte Erz mit concentrirter Salzsäure bei etwa 50° C. oder mit mit gleichen Theilen Wasser verdünnter englischer Schwefelsäure in Siedehitze und verfährt mit dem Rückstande, wie S. 419 angegeben. Bei Anwesenheit organischer Substanzen ist das Erz bei Anwendung gewisser Proben (Chamäleonprobe) vor dem Lösen zu glühen. Zur Reduction des Eisenoxydes wird in die Flüssigkeit im Lösekolben, ohne Berücksichtigung des Rückstandes, mittelst eines Platindrahtes in einem Platindrahtnetze ein eisenfreies Zinkstäbchen von etwa 15 mm Länge und 6 mm Dicke eingehängt, so dass das Netz von der Flüssigkeit ganz bedeckt ist, über die Kolbenmündung ein Trichter gestellt und die Flüssigkeit schwach erwärmt, bis die gelbe und dann in blasses

1) Fresenius, quantitative Analyse, 6. Aufl. 2, 408.

Grün übergehende Färbung ganz verschwunden ist und ein herausgenommenes Tröpfchen Flüssigkeit auf Rhodankaliumpapier oder mit einem Tröpfchen Rhodankaliumlösung (1 g Salz in 10 ccm destillirtem Wasser) auf Porzellan keine rothe Färbung mehr erzeugt. Man hebt dann das Platinnetz heraus, spült dasselbe mit kaltem Wasser in den Lösekolben ab, fügt zur Vermeidung einer Oxydation des reducirten Eisenoxyduls durch Luftzutritt etwas doppelt kohlensaures Natron hinzu, entleert den Inhalt der Flasche unter Nachspülen rasch in eine mit etwas Natronsalz versehene Messflasche, lässt erkalten und verdünnt mit kaltem aufgekochtem, luftfreiem Wasser auf 250 oder 300 ccm.

Modificationen.

Statt amalgamirtes Zink im Platindrahtnetze anzuwenden, wirft man wohl ein Stückchen eisenfreies Zink oder Zinkgranalien nebst einem dasselbe dann berührenden Platinbleche in die Lösung und lässt das Zink entweder sich vollständig lösen oder giesst die Lösung behutsam von dem zurückbleibenden Zink ab. Geeignete schrotähnliche Zinkgranalien erhält man beim Eingiessen des flüssigen Zinkes aus einigen Fuss Höhe in warmes Wasser; bei kaltem Wasser erfolgen weniger gut anwendbare blumenkohlartige Granalien. Es ist auch pulverförmiges Zink[1]) zur rascheren Reduction empfohlen, wobei aber keine Zinkstückchen mit in die Flüssigkeit übergespült werden dürfen, weil sie das richtige Titriren beeinträchtigen. Das Zink muss eisenfrei sein; sonst muss man den Eisengehalt darin mit Chamäleon bestimmen und in Abrechnung bringen. Ein Bleigehalt schadet nicht. — Zur möglichsten Verhütung einer Oxydation des reducirten Eisenoxyduls leitet man wohl während der Reduction und Erkaltung der Flüssigkeit Kohlensäure in den Lösekolben (Fig. 43, S. 110), oder wendet ein Kautschukventil an (Fig. 42, S. 109). — Zur Vermeidung des Umgiessens der Lösung kann das Lösen, Reduciren, Verdünnen und demnächstige Titriren in ein und demselben Kolben mit Marke vorgenommen werden.

Probirmethoden.

Die so erhaltenen Lösungen werden entweder mit übermangansaurem Kali (Chamäleonprobe von Margueritte) oder mit doppeltchromsaurem Kali (Chromatprobe von Penny) titrirt. Erstere Probe hat die Vorzüge vor der letzteren, dass sie, ohne Tupfproben zu erfordern wie diese, das Reactionsende scharf erkennen lässt, während für die Chromatprobe sprechen: die leichte Beschaffung des doppeltchromsauren Kalis in krystallisirtem, reinem Zustande, sowie die Unveränderlichkeit der Titrirflüssigkeit, auf welche weder organische Substanzen, noch ein Ueberschuss von Salzsäure oder verschiedene Temperaturen beim Titriren (Alles bei der Chamäleonprobe von Einfluss) influiren. Nur ein grosser Ueberschuss von organischer Substanz, z. B. aus Kohleneisenstein ausgeschiedene Kohle, kann die deutliche Erkennung des Reactionsendes erschweren, wo man dann entweder die Lösung filtriren oder das Erz calciniren muss, welche letztere Operation für die Chamäleonprobe auch bei dem geringsten Gehalte an organischer Substanz erforderlich ist, weil diese Chamäleon reducirt.

Theorie.

1) Margueritte'sche Eisenprobe.[2]) Dieselbe beruht auf der Umwandlung von Eisenoxydul in Oxyd durch eine rothgefärbte Lösung

1) Dingl. 228, 378. Fresen. Ztschr. 1879, S. 98. B. u. h. Ztg. 1881, S. 149. Iron 1878, No. 361.
2) B. u. h. Ztg. 1847, S. 140; 1867, S. 363. Dingl. 100, 381. Rev. univers. 1 u. 2 de 1869.

von Chamäleon (übermangansaurem Kali, Kalipermanganat), $10FeO, SO_3 + K_2O, Mn_2O_7 + 8SO_3, HO = K_2O, SO_3 + 2MnO, SO_3 + 5(Fe_2O_3, 3SO_3) + 8H_2O$ oder $10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$. Die Färbung des Chamäleons verschwindet so lange, als noch Eisenoxydul vorhanden, nach dessen Entfernung der erste Tropfen der Chamäleonlösung eine deutliche rosenrothe Färbung hervorbringt. Kennt man den Titer der Normallösung, so kann aus deren Verbrauchsmenge die gesuchte Eisenmenge berechnet werden. Störend hierbei sind auf die Uebermangansäure reducirend wirkende Substanzen (organische Stoffe, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, deshalb Nichtanwendbarkeit von Quetschhahnbüretten mit Kautschuk), sowie Salpetersäure [1]) und ein Ueberschuss von Salzsäure [2]), indem nach Löwenthal und Lenssen aus letzterer durch Chamäleon Chlor entbunden wird ($K_2O, Mn_2O_7 + 8HCl = KCl + MnCl_2 + 5Cl + 4H_2O$ oder $KMnO_4 + 8HCl = KCl + MnCl_2 + 5Cl + 4H_2O$), welche Reaction bei Anwendung von Schwefelsäure nicht eintreten kann.

Einfluss der Säure und Temperatur.

Das aus der Salzsäure freigemachte Chlor wirkt bei warmer und concentrirterer Lösung oxydirend auf Eisenoxydul, infolge dessen der Eisengehalt zu hoch gefunden wird (Fehlerquellen bis 1—2 Proc.). Bei grosser Verdünnung der Lösung und weiterer Behandlung im kalten Zustande tritt indess diese Reaction nicht merklich ein. Auch lässt sich eine salzsaure Lösung dadurch für diese Probe anwendbar machen, dass man erstere im kalten Zustande mit soviel kohlensaurem Kali versetzt, dass eben ein geringer Niederschlag entsteht, dann 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und schwefelsaures Kali hinzufügt und nun mit Zink reducirt, oder dass man die salzsaure Lösung mit Schwefelsäure vor der Reduction zur Trockne dampft. [3]) Derartige Modificationen können in Anwendung kommen, wenn sich die Erze leichter in Salzsäure als in Schwefelsäure lösen. Letztere empfiehlt sich auch noch um deswillen vor ersterer, weil das Eisensulfat weniger dunkel gefärbt ist, als das Eisenchlorid, und deshalb eine deutlichere Erkennung des Reactionsendes zulässt. Mit Chamäleon erscheint die Endreaction bei ersterem rosaroth, bei letzterem mehr bierroth.

Nach Fresenius [4]) lassen sich bei Anwendung einer salzsauren Lösung, wenn man mit einer solchen arbeiten muss, die besten Resultate erhalten, wenn man die Probelösung auf $^1/_4$ l verdünnt, 50 ccm davon in 300 ccm mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser abpipettirt, titrirt, zu der bereits titrirten Lösung neue 50 ccm Eisenerzlösung hinzugefügt, abermals titrirt und diese Operationen noch zum dritten und vierten Male wiederholt. Es wird dann bei jedem folgenden Male der Verbrauch an Chamäleon geringer und es stimmen die Ablesungen beim dritten und vierten Male schon überein. Bei selbst stark salzsauren Lösungen giebt die Chamäleonprobe richtige Resultate, wenn man die Eisenlösung nach der Reduction mit Zink mit schwefelsaurer Manganoxydullösung [5]) versetzt, welche durch Auflösen

1) B. u. h. Ztg. 1868, S. 60. Dingl. 183, 300. 2) B. u. h. Ztg. 1863, S. 6. Fresen. Ztschr. 1, 329 (Löwenthal); 1, 361 (Fresenius). Mitchell, Essaying, London 1868, p. 274. 3) B. u. h. Ztg. 1867, S. 363. 4) Fresen. Ztschr. 1, 361. 5) Poggend. Ann. 119, 218. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 779, 1258.

von 100 g Salz in Wasser und Verdünnen auf 500 ccm erhalten wird. 20 ccm dieser Lösung genügen selbst bei Gegenwart von 50 ccm freier Salzsäure von 1.12 spec. Gew.

Chamäleon-titerbestimmung.

Da die Chamäleonlösung nicht haltbar ist, so giebt man ihr keine bestimmte Stärke, sondern stellt ihren Titer vor der Anwendung fest. Man löst 4.5 g krystallisirtes übermangansaures Kali (S. 166) in 1 l Wasser (wo dann 1 ccm ungefähr 0.008 g Eisen entspricht, bei 5 g Salz ungefähr 0.0085 g Eisen), lässt einen etwaigen Rückstand sich absetzen und decantirt die Lösung in eine mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche, gegen Staub und Sonnenlicht geschützt, wo man die Lösung dann etwa nur alle Monate auf ihren Titer zu controliren braucht. Zur Titerstellung dieser Lösung verwendet man entweder Eisendraht mit 99.5—99.7 Proc. Eisen (statt dessen besser reines galvanisch niedergeschlagenes Eisen) oder Verbindungen von constanter Zusammensetzung (schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, Oxalsäure, oxalsaures Ammoniak).

a) Eisendraht. Man löst 0.2—0.3 g weichen Eisendraht (Blumen- oder Claviersaitendraht) mit durchschnittlich 0.4 Proc. Kohlenstoff u. s. w. (also bei 0.2 g Draht mit 0.1992 g Eisen) in einem etwa 300 ccm haltenden Maasskolben bei Luftabschluss (S. 109) unter Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure, indem man entweder in das Glas nur etwas kohlensaures Natron wirft, einen Trichter darauf setzt, nach dem Auflösen des Drahtes abkühlen lässt und auf 200 ccm verdünnt; oder zum vollständigeren Luftabschlusse die mit einmal durchbohrtem Stöpsel versehene Kochflasche durch ein doppelt gebogenes Rohr mit einer etwa 30 ccm Wasser enthaltenden Flasche verbindet, so dass der eine Schenkel bis auf den Boden der letzteren niedergeht. Zweckmässig ist der horizontale Schenkel der Glasröhre in zwei Theilen mit einem Kautschukrohre nebst Quetschhahn verbunden. Man thut den Draht in den alsdann zu erwärmenden Lösekolben, fügt 1 g doppeltkohlensaures Natron, dann etwa 50 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu, schliesst den Kolben bei geöffnetem Quetschhahne rasch, erwärmt den Lösekolben, entfernt, nachdem der Draht aufgelöst ist und die Gasentwickelung aufgehört hat, den Brenner, schliesst den Quetschhahn, lässt nach einigen Secunden durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes ausgekochtes kaltes Wasser allmählich aus der Wasserflasche in die Kochflasche zurücktreten, lässt sich letztere bis nahezu unter den Kork füllen und schüttet die Lösung nach dem Erkalten rasch in ein Becherglas unter Nachspülen des Kolbens.

Das die Eisenlösung enthaltende Glas wird auf weisses Papier gestellt und zu der völlig erkalteten, nur wenig sauren Flüssigkeit aus einer 50 ccm haltenden und in $^1/_{10}$ ccm getheilten Hahnbürette (Fig. 48, S. 114) — nicht Quetschhahnbürette mit Kautschukschlauch — Chamäleonlösung so lange unter Umrühren oder Umschwenken der Flüssigkeit hinzugesetzt, als sich erstere nicht mehr entfärbt, sondern der letzte Tropfen eine bleibende schwache Rosafärbung der ganzen Flüssigkeit hervorbringt, welche einige Minuten anhalten muss und erst bei längerem Stehen der Flüssigkeit völlig verschwinden darf. Während die rothe Farbe des Chamäleons anfangs beim Umrühren sofort verschwindet, so gehen die gebildeten rothen Wolken um so langsamer

fort, je näher das Reactionsende heranrückt, und man muss dann mit dem Zusatze der Messflüssigkeit vorsichtiger sein. Man liest darauf die verbrauchten Cubikcentimeter Messflüssigkeit an der Bürette ab, indem man bei der Undurchsichtigkeit der ersteren den Rand der Flüssigkeit (nicht wie sonst den Meniscus) zum Anhalten nimmt, dividirt die angewandte Eisenmenge = 0.2 g durch die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung und erfährt so deren Titer, d. h. die Menge Eisen, welche von 1 ccm derselben aus Oxydul in Oxyd verwandelt wird. Man wählt die Messflüssigkeit von solcher Stärke, dass 1 ccm derselben 6—10 mg Eisen entspricht, wo dann noch deutliche Färbung von einem Tropfen Chamäleonlösung eintritt. Wegen der Unreinheit des Eisendrahtes kann man noch eine Correction vornehmen. Verwendete man z. B. zum Auflösen 0.2 g Eisendraht mit 99.5 Proc. Eisen und verbrauchte 20 ccm Chamäleonlösung, so sind statt der letzteren nur 19.9 ccm zu rechnen. Man kann auch gleich in das Gewicht des reinen Eisens (gleich 0.995 mal dem Gewichte des abgewogenen Drahtes) mit der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Chamäleonlösung dividiren.

Ist die Eisenlösung nicht sauer genug oder fügt man zu schnell Chamäleonlösung hinzu oder wird erstere nicht hinreichend bewegt, so entsteht eine braune, durch ausgeschiedenes Eisenoxydhydrat (auch wohl Mangansuperoxyd) hervorgebrachte Trübung, wo es dann eines Zusatzes von verdünnter Schwefelsäure bedarf. Bei einem grossen Ueberschusse an Säure, namentlich Salzsäure, wird das Reactionsende undeutlich, indem die rothe Farbe zu schnell verschwindet und sich keine scharfe Grenze ziehen lässt, weshalb der Säureüberschuss vor Zusatz von Chamäleonlösung etwas abgestumpft werden muss.

Um von der Richtigkeit des Titers der Chamäleonlösung sich zu vergewissern, muss man noch Controlproben anstellen, für welchen Zweck man 1 g Draht in einem mit 200 oder 250 ccm Marke versehenen Messkolben löst, bis zur Marke verdünnt, umschüttelt, mit einer Pipette 50—60 ccm Flüssigkeit herausnimmt, diese auf 200 bis 250 ccm verdünnt und in obiger Weise titrirt. Es setzt sich bei diesem Verfahren der übrigens nicht merklich störende ungelöste Kohlenstoff des Drahtes im Messkolben ab, so dass man demselben eine klare Lösung entnehmen kann.

b) Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak (Mohr'sches Salz), $FeO, SO_3 + NH_4O, SO_3 + 6H_2O$ oder $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ mit 14.286 Proc. oder $^1/_7$ seines Gewichtes Eisen (S. 169), ein leicht chemisch rein zu erhaltendes und im völlig trockenen Zustande an der Luft unveränderliches Salz. Man löst 1.4 g des Salzes in 200 ccm Wasser, fügt 20 ccm verdünnte Schwefelsäure und dann Chamäleonlösung (S. 427) bis zum Eintritte einer bleibenden röthlichen Färbung hinzu, wo dann die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung 0.2 g Eisen entspricht. Man stellt den Titer so, dass 1 ccm Chamäleonlösung 6—10 mg Eisen entsprechen. Stévart[1]) hat Formeln zur Berechnung des Eisengehaltes bei Anwendung des Mohr'schen Salzes angegeben. Man muss das reine Eisensalz gegen Feuchtig-

1) B. u. h. Ztg. 1864, Nr. 43.

keit geschützt aufbewahren, damit keine Oxydation des Eisenoxyduls eintritt. Die mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Salzes darf mit Rhodankalium nicht roth gefärbt werden. Dieses Verfahren hat vor demjenigen mit Eisendraht die Vortheile, dass man keinen besonderen Apparat und weder zu kochen, noch abzukühlen braucht, und auch keine Correction anzubringen nöthig hat, wie bei dem kohlenstoffhaltigen Eisen, vorausgesetzt, dass das Eisensalz ganz rein ist, frei von Eisenoxyd, Feuchtigkeit und mit dem Eisenoxydul isomorphen Bestandtheilen (MgO, CaO, MnO u. s. w.). In mancher Beziehung sind die nachstehenden beiden Reagentien sicherer.

c) Oxalsäure oder oxalsaures Ammoniak. Oxalsäure, in Gestalt wasserhaltiger Krystalle ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) angewandt, giebt in warmer Lösung mit Chamäleon Kohlensäure $5(C_2H_2O_4 + 2H_2O) + K_2O, Mn_2O_7 + 3SO, H_2O = 10CO_2 + K_2O, SO_3 + 2MnO, SO_3 + 18H_2O)$ oder $5(C_2H_2O_4 + 2H_2O) + 2MnO_4K + 3SO_2(OH)_2 = 10CO_2 + SO_2(OK)_2 + 2SO_2 . O_2Mn + 18H_2O$. Es entfärben 9 Gewichtstheile der wasserhaltigen krystallisirten Oxalsäure dieselbe Menge Chamäleonlösung, wie 8 Theile metallisches Eisen, so dass man die verbrauchte Menge Oxalsäure nur mit $^8/_9$ zu multipliciren braucht, um die entsprechende Menge Eisen zu erhalten. Von oxalsaurem Ammoniak ist 1 Thl. 0.7883 Thln. metallischen Eisens äquivalent. Man löst 1 g oxalsaures Ammoniak in 500 ccm destillirtem Wasser, entnimmt wiederholt 50 ccm davon, erwärmt auf 60° C., fügt Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rosafärbung hinzu, rechnet die Menge der verbrauchten Oxalsäure oder des oxalsauren Ammoniaks auf Eisen um und dividirt das gefundene Gewicht durch die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung. Die Reagentien müssen trocken aufbewahrt werden.

Boussingault[1]) führt die Margueritte'sche Probe auch nach Art der Gay-Lussac'schen Silberprobe (S. 335) mittelst Pipette aus.

Ausführung der Hauptprobe.

Die Probe erleidet einige Modificationen, je nachdem man, durch die leichtere oder schwerere Zersetzbarkeit des Erzes bedingt, Schwefelsäure oder Salzsäure als Lösungsmittel verwendet.

α) Schwefelsäure als Lösungsmittel. Man erhitzt je nach dem Eisengehalte 0.5—1 g und mehr feingepulvertes Erz mit mittelmässig starker Schwefelsäure (1 : 1) nach S. 419, reducirt das Eisenoxyd mit Zink (S. 424) bei Luftabschluss, nimmt bei Anwendung eines Platindrahtnetzes dieses aus der Flüssigkeit, spült das Netz nebst ungelöstem Zink mit kaltem Wasser ab, thut etwas doppeltkohlensaures Natron in die Kochflasche, giesst die nicht zu viel freie Schwefelsäure enthaltende Lösung in eine ebenfalls mit etwas Natronsalz versehene Kochflasche (wenn man das Lösen nicht direct in der Messflasche vornimmt, S. 425), lässt erkalten, verdünnt mit kaltem, aufgekochtem Wasser auf 250 bis 300 ccm, entnimmt 50 ccm in ein etwa 250 ccm kaltes luftfreies Wasser enthaltendes, auf weisses Papier gestelltes Becherglas oder in einen Kolben und titrirt, wie bei der Titerbestimmung der Messflüssigkeit (S. 427), zuerst mit ganzen Cubikcentimetern, um die ungefähre Menge

1) Dingl. 216, 431.

des erforderlichen Reagens zu erfahren, dann wiederholt man die Probe noch 2 mal, titrirt mit $^1/_{10}$ ccm Chamäleonlösung fertig und berechnet den Eisengehalt, wozu Balling Tabellen [1]) entworfen hat. Je nach der Grösse der Ausflussöffnung der Bürette zieht man wohl zur Erhöhung der Genauigkeit, wenn 0.5 g Erz zur Probe angewandt worden, $^1/_{15}$—$^1/_{20}$ ccm für den zuletzt zugefügten Tropfen ab.

β) Salzsäure als Lösungsmittel. Man löst 0.5—1 g Erz in mehr oder weniger concentrirter Salzsäure im Kolben, ohne zu grossen Ueberschuss davon, fügt zu der erkalteten Lösung vorsichtig kohlensaures Kali, bis ein geringer bleibender Niederschlag entsteht, setzt 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 4 Vol.) und etwa 10 g schwefelsaures Kali hinzu, reducirt mittelst Zinks (S. 424), bringt die erkaltete Flüssigkeit unter Anwendung von doppeltkohlensaurem Natron wie oben in ein Becherglas und titrirt wie vorhin mit Chamäleon. Wie bereits bemerkt (S. 426), erhält man auch mit Salzsäure zufriedenstellende Resultate, wenn man mit stark verdünnter kalter Eisenlösung mit wenig freier Salzsäure arbeitet. Man kann derselben auch etwa 3 g Fluorkalium und 5 ccm verdünnte Schwefelsäure zufügen, wo dann farbloses Eisenfluorid entsteht, welches das Reactionsende deutlicher erkennen lässt, als das gelblich gefärbte Eisenchlorid.

Auch Fresenius' Modification (S. 426) führt zu brauchbaren Resultaten.

Nach Sorge [2]) nimmt die Reduction des Eisenoxydes bei folgendem Verfahren nicht zu viel Zeit weg: Man löst 1 g Erz in einem 100—150 ccm fassenden Kolben in etwa 20 ccm Salzsäure, dampft stark, am besten bis zur breiigen Consistenz ein, fügt eine nicht zu grosse Menge Zinkstaub nebst 5 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzu, verdünnt mit Wasser auf 40—50 ccm und kocht, wo sich dann das Eisenoxyd in kurzer Zeit reducirt. Nimmt man zu viel Zinkstaub, so dauert dessen Lösung länger und es lassen sich die kleinen Theilchen schwieriger aus der Flüssigkeit entfernen als Zinkgranalien. Nach Auflösung des Zinkes wird die Flüssigkeit in ein grosses Becherglas gespült, mit kaltem Wasser verdünnt und titrirt, wo sich dann eine Probe bei leichtlöslichem Erze bequem in $^3/_4$ Stunde ausführen lässt, sowie auch, wenn der Rückstand des Erzes unberücksichtigt bleibt oder in einem anderen Quantum bestimmt wird. Muss derselbe abfiltrirt werden, ist somit die Lösung verdünnter, so bedarf es zur Eisenoxydreduction längerer Zeit.

Soll in einem Erze Eisenoxydul neben Eisenoxyd bestimmt werden, so ermittelt man in vorheriger Weise zunächst den Gesammtgehalt an Eisen, löst eine zweite Probe unter Luftabschluss auf, um das vorhandene Eisenoxydul als solches in Lösung zu bringen (S. 37), und titrirt direct mit Chamäleon ohne vorherige Reduction mit Zink, wo sich dann aus den bei beiden Versuchen gebrauchten Chamäleonmengen der Gehalt an Eisenoxydul und Oxyd leicht berechnen lässt (1 Eisen = 1.286 Oxydul = 1.428 Oxyd).

---

1) Balling, Probirkunde des Eisens. Prag 1868, S. 29. Dessen Probirkunde 1879, S. 189.
2) Oest. Ztschr. 1881, Nr. 6. B. u. h. Ztg. 1881, S. 149.

Eisencarburete (Roheisen, Stahl, Schmiedeeisen) löst man bei Luftabschluss in verdünnter Schwefelsäure in gleicher Weise, wie den Eisendraht bei der Titerstellung des Chamäleons (S. 427), und titrirt dann die Lösung mit letzterem. Die in der Flüssigkeit aufgelösten geringen Mengen Kohlenwasserstoffe beeinträchtigen das Proberesultat nicht merklich, wenn man beim Lösen einige Zeit Siedehitze angewandt hat. Sollte die Entfernung bei einigen Sorten Schwierigkeiten machen, so wendet man besser die Zinnchlorürprobe an. — Durch Ammoniak oder kohlensaures und essigsaures Natron erzeugte Eisenoxydniederschläge löst man in wenig Salzsäure, reducirt mit so viel Zink, ohne vorher zu verdünnen, dass die sämmtliche freie Säure vom Zink vernichtet wird, beendigt die Reduction durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure, lässt alles Zink sich lösen oder decantirt und titrirt mit Chamäleonlösung.

Theorie.

2) Penny's Chromatprobe.[1]) Dieselbe, hauptsächlich in England üblich, beruht darauf, dass die Chromsäure von Eisenoxydul zu Chromoxyd reducirt wird ($6FeO + 2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3Fe_2O_3$) und sich dann aus der verbrauchten titrirten Chromsalzlösung der Eisengehalt berechnen lässt. Ein Ueberschuss von Salzsäure beeinträchtigt das Proberesultat nicht, desgleichen nicht die Anwesenheit organischer Substanzen (S. 424).

Titerstellung.

Steht auf die S. 169 angegebene Weise bereitetes reines Bichromat zu Gebote, so löst man 8.785 g davon in Wasser und verdünnt auf 1 l, wo dann 1000 ccm dieser Normallösung 10 g, also 1 ccm 0.01 g Eisen entsprechen. Zur Erzielung grösserer Genauigkeit kann man noch eine Zehntlösung, von welcher 1 ccm 0.001 g Eisen entspricht, dadurch herstellen, dass man 100 ccm abpipettirte Normallösung in einer Literflasche auf 1 l verdünnt.

Steht kein ganz reines Salz zur Verfügung, so löst man 5.65 g davon in 1 l Wasser und bestimmt den Titer durch eine Eisenlösung von bekanntem Gehalte, welche man dadurch erhält, dass man 0.2 bis 0.3 g Eisendraht oder 1.4 g schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak in Salzsäure löst, wie bei Bestimmung des Chamäleontiters (S. 427), und einen Ueberschuss von Salzsäure anwendet, weil sonst beim Titriren statt grüner gelbliche und röthliche Farbennüancen infolge nicht vollständiger Reduction der Chromsäure entstehen. Man verdünnt auf 250—300 ccm und fügt aus einer Bürette so lange Chromatlösung hinzu, bis alles Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist, was man daran erkennt, dass ein Tropfen der immer dunkelgrüner werdenden Flüssigkeit mit einem Tröpfchen Eisenkaliumcyanidlösung (0.15—0.2 g des Salzes in $^1/_2$ l Wasser) auf einer Porzellanplatte oder auf Fliesspapier keine bläuliche oder blaugrüne Färbung oder Zone mehr giebt. Ein zweckmässiger Titer ist 1 ccm Bichromatlösung = 10 mg Eisen.

Hauptprobe.

Das Auflösen von 1—2 g Erz und Reduciren des Eisenoxydes mit Zink geschieht wie bei der Chamäleonprobe (S. 425), nur arbeitet man beim Titriren in der eben angegebenen Weise mit stark saurer

1) Erdm. Journ. 1851, Nr. 18. B. u. h. Ztg. 1852, S. 899. Mohr, die Titrirmethode, Braunschweig 1877, S. 23. Fresen., quant. Analyse, 6. Aufl., 1, 281.

salzsaurer Lösung. Bei Anwendung einer Normal- und Zehntlösung von obiger Stärke beendigt man das Titriren mit letzterer, und eignen sich solche Lösungen besonders zur Untersuchung von Eisencarbureten, von denen man so viel abwägt, dass die Menge etwas mehr als 1 g Eisen enthält, z. B. von Roheisen etwa 1.10 g, von Stahl 1.03 g und von Schmiedeeisen 1.01 g. Man löst bei Luftabschluss in Salzsäure auf (S. 37), fügt aus einer Pipette 100 ccm obiger Normallösung, entsprechend 1 g Eisen hinzu, titrirt mit der Zehntlösung fertig und addirt die verbrauchten Cubikcentimeter von letzterer, ebensoviel Tausendstel Gramm Eisen entsprechend, zu den 100 ccm Normallösung.

Modification. Die Probe ist auch dahin modificirt, dass man die Reduction der Eisenchlorid enthaltenden Lösung mit Zinnchlorür bewirkt, den Ueberschuss des letzteren unter Stärkekleisterzusatz mit Zehntjodlösung wegnimmt und jetzt mit doppeltchromsaurem Kali titrirt.

Theorie. **172. Reductionsproben auf Eisenoxyd.** Dieselben beruhen auf der Reduction von Eisenchlorid zu Chlorür durch reducirende Agentien (Zinnchlorür, Jodkalium) und eignen sich, wie bemerkt, besonders für Erze, deren Eisengehalt als Oxyd vorhanden ist, welche auch die häufigeren sind. Bei Vorhandensein von Eisenoxydul muss beim Lösen in Salzsäure wiederholt und so oft chlorsaures Kali jedesmal in geringen Mengen zugesetzt werden, bis ein Tröpfchen der Lösung sich mit Eisenkaliumcyanidlösung nicht mehr bläut. Ausser durch chlorsaures Kali kann die Oxydation auch durch übermangansaures Kali, Bromwasser oder eingeleitetes Chlorgas geschehen. Stets muss durch Kochen in der Flüssigkeit vorhandenes freies Chlor oder Brom entfernt werden, zu erkennen durch den Geruch oder durch Jodkaliumstärkepapier, welches sich nicht bläuen darf, wenn dasselbe den beim Kochen entweichenden Dämpfen ausgesetzt wird.

Theorie. 1) Zinnchlorürprobe.[1] Diese Probe beruht auf der Reduction von Eisenchlorid durch eine titrirte Lösung von Zinnchlorür zu Eisenchlorür ($Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2FeCl_2$), wobei, in Kochhitze deutlicher zu sehen, die von Eisenchlorid gelbgefärbte Lösung farblos wird. Da sich indess dieser Punkt nicht mit Sicherheit erkennen lässt, so ermittelt man mit einer zweiten Messflüssigkeit (Jod in Jodkalium gelöst) die Menge des etwa überschüssig zugesetzten Zinnchlorürs (meist nur einige $^1/_{10}$ ccm) und bringt diese in Abzug. Man versetzt zu dem Zwecke die Zinnchlorür enthaltende Flüssigkeit mit etwas Stärkelösung (S. 169), welche davon nicht verändert wird, und fügt dann die titrirte Jodlösung hinzu ($2SnCl_2 + 4J = SnCl_4 + SnJ_4$), welche nach dem Verschwinden des oxydirten Zinnchlorürs eine tiefblaue Färbung der Stärke durch freies Jod hervorbringt. Wegen ihrer Sicherheit und Genauigkeit wird diese Probe vielfach auf Hüttenwerken und in Laboratorien angewandt. Sie gestattet eine raschere Bestimmung des Eisengehaltes als die Chamäleonprobe, wenn Eisenoxydul nicht vorhanden (in 15—20 Minuten) und hat vor derselben noch den Vorzug der schärferen Jodreaction am Ende, sowie den, dass man vor der Filtra-

1) Fresenius, quant. Analyse. 6. Aufl. Braunschweig. B. u. h. Ztg. 1876, S. 447 (Hart).

tion oxydirt, bei der Chamäleonprobe aber nach der Filtration, also in verdünnterer Lösung reducirt, was mehr Zeit in Anspruch nimmt als die Oxydation in concentrirterer Lösung. Die Zinnchlorürprobe lässt unbeschadet einen grösseren Säureüberschuss zu, erfordert sogar einen solchen, während derselbe bei der Chamäleonprobe durch starke Verdünnung und vorsichtigen Salzsäurezusatz zu vermeiden ist. Die nach S. 169 bereitete Zinnchlorürlösung hält ihren Titer, in dem Fresenius'schen Apparate (Fig. 77) unter Kohlensäure aufbewahrt, längere Zeit und braucht man nur etwa alle 4—6 Wochen mit einer vorräthig gehaltenen Normaleisenlösung mit bekanntem Gehalte den Titer der Zinnchlorürlösung zu prüfen. Der Fresenius'sche Apparat enthält in der mindestens 5 l fassenden Flasche *A* die Zinnchlorürlösung (S. 169), mit der 9 fachen Menge verdünnter Salzsäure (von 1 : 2) verdünnt. In dem verdünnte Salzsäure enthaltenden Gefässe *B* hängt an einer Gypsplatte *a* ein an der unteren Spitze offener und mit Marmorstücken gefüllter Glaskolben *b*, in welchem sich bei Säurezutritt Kohlensäure entwickelt und durch das Rohr *c* über die Zinnchlorürflüssigkeit in *A* gelangt bei folgender Manipulationsweise: Man füllt *A* mit der Zinnchlorürlösung, steckt den Kork auf *A*, öffnet den Quetschhahn *d*, füllt das Heberrohr *e* durch Einblasen von Luft bei *a* mit Lösung, schliesst den Quetschhahn, wo dann die Röhre *e* gefüllt bleibt, legt den Kohlensäureapparat *B* vor, lüftet den Kork der Flasche *A*, wobei die zutretende Kohlensäure die Luft über der Flüssigkeit in *A* verdrängt, und schliesst nach einiger Zeit *A* wieder, wo dann die im Kolben *b* sich fortentwickelnde Kohlensäure die Salzsäure durch seine untere Oeffnung in *B* zurückdrückt, so dass sie ausser Contact mit dem Kalke kommt, sofort aber durch *c* nach *A* gelangt, wenn man durch Oeffnen des Quetschhahnes *d* Flüssigkeit ablässt. Statt Kohlensäure kann man auch Leuchtgas über das Zinnchlorür leiten.

Fig. 77.



Herstellung der Maassflüssigkeiten.

Die Jodlösung erfolgt durch Auflösen von 10 g reinem Jod in einer Lösung von 20 g käuflichem Jodkalium in 1 l Wasser. Zur Be-

1) Fresen., quant. Analyse, 6. Aufl. S. 290.

stimmung ihres Titers lässt man aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Hahn- oder Quetschbürette genau 2 ccm der nach dem S. 169 angegebenen Verfahren bereiteten Zinnchlorürlösung in ein Becherglas fliessen, verdünnt mit etwa 5 ccm Wasser, fügt einige Tropfen Stärkelösung (S. 169) bei und tröpfelt aus einer Hahnbürette (nicht Quetschhahnbürette) so lange von der Jodlösung hinzu, bis das letzte Tröpfchen die Flüssigkeit vollständig blau färbt.

Nach dem Ablesen der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung kann man leicht berechnen, wie viele Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung 1 ccm Jodlösung entsprechen (zweckmässig 1 ccm der letzteren = 0.20 ccm der ersteren). Nun schreitet man zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung dem Eisen gegenüber durch Auflösen von 10.04 g weichen, blanken Eisendrahtes mit durchschnittlich 10 g reinem Eisen in Salzsäure, Erhitzen der Lösung unter wiederholtem Zusatze kleiner Mengen krystallisirten chlorsauren Kalis zum Sieden und Unterhaltung des Siedens während einiger Stunden bis zur vollständigen Austreibung des Chlors, wo dann bei der Prüfung eines Tröpfchens Flüssigkeit mit Eisenkaliumcyanidlösung keine Blaufärbung mehr eintreten darf. Die erkaltete und auf 1 l verdünnte Normallösung enthält in 1 ccm genau 0.01 g Eisen. 50 ccm dieser Lösung mit 0.5 g Eisen, nöthigenfalls mit etwas Salzsäure versetzt, erhitzt man in einem Becherglase zum Sieden, lässt zu derselben, bis die gelbliche Farbe verschwunden ist, Zinnchlorürlösung zutröpfeln, kühlt ab, fügt Stärkekleister hinzu, dann aus einer Bürette Jodlösung bis zu bleibender Bläuung der Flüssigkeit, wo man dann aus der verbrauchten Menge Jodlösung die im Ueberschusse zugesetzte Menge Zinnchlorür findet, welche man von der verbrauchten ganzen Menge Zinnchlorür abzieht. Aus der Differenz erfährt man, wie viel ccm Zinnchlorürlösung 0.5 g Eisen entsprechen, und daraus lässt sich der Titer der letzteren leicht berechnen, d. h. welcher Gewichtsmenge Eisen 1 ccm Zinnchlorürlösung entspricht (zweckmässig 1 ccm der letzteren = 0.02 g Eisen oder weniger).

Zur Herstellung der Messflüssigkeiten lassen sich auch die Reagentien in folgenden Verhältnissen nehmen: Jodlösung durch Auflösen von 5 g Jod in 7—8 g Jodkalium und Verdünnen auf 1 l; Zinnchlorürlösung durch Auflösen von 15 g Zinn in Salzsäure und Verdünnen mit luftfreiem Wasser zu 1 l; Eisenlösung durch Lösen von 10.04 g Eisendraht mit 10 g Eisen in Salzsäure u. s. w. (1 ccm Zinnchlorürlösung = 8 mg).

Hauptprobe.

Man löst 0.5—1 g Erz in überschüssiger Salzsäure, wobei entweder gleich eine Eisenchloridlösung erfolgt oder solche erst durch Zufügen von Oxydationsmitteln (chlorsaures Kali, übermangansaures Kali, Chlorgas, Bromwasser, S. 432) hergestellt werden muss. Nach dem Wegkochen des Chlors oder Broms und nachdem man sich durch Eisenkaliumcyanid von der Abwesenheit von Eisenoxydulsalz überzeugt hat, verfährt man mit dem Titriren wie bei der Titerstellung der Messflüssigkeiten; man fügt zur kochenden Eisenchloridlösung Zinnchlorür bis zur Entfärbung, hierauf zur abgekühlten Lösung einige Tropfen Stärkelösung, dann Jodlösung bis zur bleibenden Bläuung, wo sich dann aus dem Nettoverbrauche an Zinnchlorürlösung der Eisengehalt

berechnen lässt. Balling[1]) hat für diese Eisenprobe Tabellen berechnet.

Theorie.

2) Jodkaliumprobe.[2]) Dieselbe beruht auf der Umsetzung einer sauren Eisenchloridlösung mit Jodkalium in Eisenchlorür und Jod ($Fe_2 Cl_6 + 2 K J = 2 Fe Cl_2 + 2 K Cl + 2 J$). Die dem reducirten Eisenoxyd entsprechende ausgeschiedene Jodmenge wird mit einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron (Natriumhyposulfit) gemessen, welche mit dem bei Stärkekleisterzusatz eine blaue Flüssigkeit gebenden Jod unter Entfärbung derselben Jodwasserstoffsäure und tetrationsaures Natron erzeugt ($2 J + 2 S_2 O_2 + H_2 O = S_4 O_5 + 2 H J$). Die Eisenlösung darf nur wenig freie Salzsäure enthalten, weil sich sonst die dem Eisen äquivalente Menge Jod nicht ausscheidet und die unterschweflige Säure sich mit der freien Säure in schweflige Säure und Schwefel umwandelt ($Na_2 S_2 O_3 + 2 Cl H = 2 Na Cl + S O_2 + S + H_2 O$).

Diese Probe giebt zwar genaue Resultate, namentlich ist die Endreaction mit Jod scharf, dagegen ist sie schwieriger auszuführen als die Chamäleon- und Zinnchlorürprobe und bedarf eines geübten Chemikers. Die Eisenlösung muss neutralisirt werden und es darf dabei weder ein Niederschlag entstehen, noch freie Säure merklich bleiben; zwar soll der Eintritt einer tief weingelben Farbe das Neutralwerden anzeigen, allein der Begriff einer solchen Färbung ist zu unbestimmt. Es ist nicht leicht, dass während des Titrirens die Temperatur von 60—70° C. innegehalten und Temperaturmaximum und Endreaction gleichzeitig erreicht werden sollen. Die Neutralisation und die unter langsamer Erwärmung auszuführende Titrirung erfordern mehr Zeit als die Operationen bei der Zinnchlorürprobe, welche auch einen stärkeren Ueberschuss von Säure zulässt. Die Lösung kann in Salzsäure oder Schwefelsäure geschehen, und die Menge des Jodkaliums übt keinen Einfluss aus. Kupferoxyd und arsenige Säure wirken störend, indem ersteres unter Ausscheidung von Jod zu Jodür reducirt, arsenige Säure unter Bildung von Jodwasserstoff zu Arsensäure oxydirt wird ($As_2 O_3 + 4 J + 2 H_2 O = As_2 O_5 + 4 H J$), in welch letzterem Falle die Resultate zu klein ausfallen. Arsensäure wirkt nicht störend, wohl aber Salpetersäure, welche Jod aus Jodkalium abscheidet, aber dadurch unschädlich zu machen ist, dass man zur Eisenlösung kohlensaures Ammoniak bis zur Entstehung eines geringen Eisenniederschlages hinzufügt und diesen durch Zusatz von etwas Salzsäure wieder in Lösung bringt.

Titer des Natronsalzes.

Zur Titerstellung des Natronsalzes löst man 10.04 g Claviersaitendraht (= 10 g reinem Eisen) in Salzsäure unter allmählichem Zusatze von chlorsaurem Kali und verdünnt, wenn kein Chlorgeruch nach einigem Kochen sich mehr zeigt (S. 432), die Eisenchloridlösung (durch Eisenkaliumcyanid zu prüfen, S. 432) mit Wasser zu 1000 ccm, wo dann jedes Cubikcentimeter 1 Proc. Eisen enthält. Von dieser Lösung pipettirt man je 2 mal 10 ccm in mit Glasstöpseln versehene Fläschchen von

1) Balling, Die Probirkunde. Braunschweig 1879, S. 214. 2) Fresen. Ztschr. 2, 243. Ann. d. Chem. u. Pharm., 113, 260 (Mohr). Fresen. Ztschr. 3, 452 (Braun). Bolley, chem. techn. Untersuchungen 1874, 1. Abth., S. 291 (Lindner). Oest. Ztschr. 1880, Nr. 51; 1881, Nr. 6. B. u. h. Ztg. 1881, S. 149 (Sorge).

etwa 200—300 ccm Fassungsraum, stumpft die freie Säure so lange durch Natronlösung ab, bis sich einige Flocken von Eisenoxydhydrat abscheiden, und setzt dann wieder $^1/_2$—1 ccm Salzsäure von 1.10 spec. Gew. zu, um nur eine schwach saure Eisenlösung zu erhalten, welche jetzt statt der früheren braunen eine mehr dunkel weingelbe Farbe angenommen hat. Zu dieser fügt man festes Jodkalium in einem Ueberschusse (auf 0.1 g Eisen 0.5—1 g Jodkalium), worauf die Eisenchloridlösung unter Abscheidung von Jod tiefbraunroth erscheint und noch zur völligen Abscheidung des Jodes im Wasserbade 15—20 Minuten lang auf 50—60° C. erhitzt wird, nachdem der Stöpsel fest auf das Glas aufgesetzt worden. Nach dem Erkalten der Lösung setzt man, wenn sie nur noch weingelb gefärbt, also der grösste Theil des Jodes vom Jodkalium bereits gebunden ist, $^1/_2$—1 ccm Stärkelösung (S. 169) hinzu, worauf anfangs durch die Mischfarbe von blauer Jodstärke mit der gelben Jodlösung die Flüssigkeit sich schmutzig grün färbt, bei weiterem Zusatze aber, wenn das nicht als Jodstärke vorhandene Jod gebunden ist, eine rein blaue Flüssigkeit entsteht. Setzt man zu dieser, aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette, eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron (durch Auflösen von 12 g krystallisirtem Salze in Wasser erhalten und bis auf 1000 ccm verdünnt, wo dann jedes Cubikcentimeter 0.1 g Eisen entspricht), so verschwindet plötzlich die blaue Farbe nach einem bestimmten Zusatze, wenn das freie Jod in Jodwasserstoffsäure umgewandelt ist. Kommt nämlich eine, Jod in Jodkalium gelöst enthaltende Flüssigkeit, welche Stärkekleister blau gefärbt hat, mit unterschwefligsaurem Natron zusammen, so binden 2 Atome unterschweflige Säure 1 Atom Sauerstoff aus 1 Atom zersetztem Wasser und es entstehen Tetrationsäure und Jodwasserstoff nach obiger Formel (S. 435).

Damit diese Reaction jedesmal eintritt, muss, wie bemerkt, das unterschwefligsaure Natron in nur wenig saure Flüssigkeiten kommen, in welchen bereits das zu messende Jod vollständig ausgeschieden ist, sonst wird das Salz von freien Säuren unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefel zersetzt, welch letzterer dann die Flüssigkeit trübt. Durch mehrmalige Wiederholung des Versuches mit 10 ccm Eisenchloridlösung stellt man den Titer des unterschwefligsauren Natrons fest. Man kann auch mittelst einer der Natronsalzlösung äquivalenten Jodlösung zurücktitriren.

Haupt-probe.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes in einem Erze löst man 5 g bei 100° C. getrocknetes feingeriebenes Probirgut in concentrirter Salzsäure, fügt etwas chlorsaures Kali hinzu, treibt durch Kochen das freie Chlor aus, verdünnt mit Wasser, filtrirt etwa ausgeschiedene Kieselsäure ab, verdünnt die Flüssigkeit auf 500—1000 ccm, je nach der Reichhaltigkeit des Erzes, pipettirt je nach der Grösse des erwarteten Eisengehaltes 10—50 ccm, versetzt wie vorhin mit Natronlauge und und Salzsäure, fügt Jodkalium im Ueberschusse hinzu und verfährt weiter, wie bei der Bestimmung des Titers.

Die vorstehende Probe lässt sich auch zur Bestimmung eines Mangangehaltes[1]) in Eisenerzen u. s. w. anwenden.

---

1) Mohr, in Fresen. Ztschr. 2, 249. Mohr's Titrirmethode 1862, S. 236.

Theorie.

3) Probe mit unterschwefligsaurem Natron. Bei dieser von Oudemans[1]) angegebenen Methode wird Eisenchloridlösung nach Zusatz von Rhodankalium als Indicator unter Vermittelung der die Reduction übertragenden Wirkung eines Kupferoxydsalzes mittelst unterschwefligsauren Natrons unter Bildung von tetrationsaurem Natron reducirt [$Fe_2Cl_6 + 2(Na_2O, S_2O_2) + 2ClH = 4NaCl + 2FeCl_2 + S_4O_5, H_2O$ oder $Fe_2Cl_6 + 2Na_2S_2O_3 + 2ClH = 4NaCl + 2FeCl_2 + S_4H_2O_6$], das Reactionsende an dem Verschwinden der rothbraunen Rhodaneisenreaction erkannt und ein etwaiger kleiner Ueberschuss des Reagens durch eine titrirte Jodlösung zurücktitrirt. Da dieses Verfahren nur bedingungsweise brauchbare Resultate giebt, indem durch unliebsame Nebenerscheinungen das Reactionsende zweifelhaft werden kann[2]), so hat Haswell[3]) durch Anwendung von Salicylsäure als Indicator und von doppeltchromsaurem Kali statt der Jodlösung die Uebelstände vermieden. Beim Versetzen einer mässig sauren Eisenchloridlösung bei Gegenwart eines Kupferoxydsalzes mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von salicylsaurem Natron entsteht eine tief violette Färbung, welche auf Zusatz von unterschwefligsaurem Natron verschwindet. Oxydirt man nun den Ueberschuss des letzteren mit doppeltchromsaurem Kali, so tritt als Reactionsende eine schwach violette Färbung wieder hervor.

Titrirflüssigkeiten.

Zur Herstellung der titrirten Flüssigkeiten, zunächst der Lösung von unterschwefligsaurem Natron, erzeugt man eine Eisenlösung von bestimmtem Gehalte, indem man 10 g weichen Blumeneisendraht in Salzsäure löst, mit Salpetersäure oxydirt, im Wasserbade eindampft, den Rückstand mit Salzsäure aufnimmt, zur völligen Austreibung der Salpetersäure nochmals eindampft, den Rückstand mit Salzsäure anfeuchtet, in Wasser löst und zu 1 l verdünnt. — Die Lösung von doppeltchromsaurem Kali macht man etwa halb so stark wie den Hyposulfittiter. — Die Kupferlösung erfolgt durch Lösen von 2 g eisenfreiem Kupferchloridchlorammonium zu 100 ccm Wasser. Auch kann man eine eisenfreie Kupfervitriollösung anwenden. — Als Indicator löst man 5 g salicylsaures Natron in 1 l.

Hauptprobe.

Man misst 5 oder 10 ccm der Eisenlösung in ein Kölbchen, fügt ein paar Tropfen Salzsäure, 1—2 ccm Kupfer- und einige Tropfen Salicylatlösung hinzu, verdünnt etwas, wenn die Lösung statt violett mehr olivenbraun sein sollte, lässt die Hyposulfitlösung im Strahle so lange zufliessen, bis die Lösung an der Einfallstelle farblos erscheint, und giebt unter Umschwenken die Hyposulfitlösung tropfenweise bis zum völligen Farbloswerden der Flüssigkeit zu. Den geringen Ueberschuss des Reagens misst man mit der Bichromatlösung zurück, bis die Lösung wieder ebenso schwach violett erscheint, als vor Zusatz des letzten Tropfens Hyposulfites. Gewöhnlich genügen 2—3 Tropfen, welche 0.1—0.15 ccm Hyposulfit entsprechen. Es ist zweckmässig, dass der Schluss der Titration durch dieselbe Indicatorreaction angezeigt wird und dass beim Zurücktitriren derselbe Titer zur Verwendung kommt,

1) Fresen. Ztschr. 6, 129; 9, 343. Dess. quant. Analyse, 6. Aufl., 1, 293. Oest. Ztschr. 1869, Nr. 19; 1871, Nr. 17. Balling's Probirkunde, S. 201. 2) Fresen. Ztschr. 7, 451. Dingl. 240, 310. 3) Dingl. 240, 309.

welcher zum Stellen der Hyposulfitlösung diente. Bei Bestimmungen, die keine absolute Genauigkeit erfordern, kann das Rücktitriren ganz unterbleiben. Beispielsweise operirt man mit Flüssigkeit von folgender Stärke: 1 ccm Hyposulfit = 0.00713 g Eisen; 10 ccm Bichromat = 3.15 ccm Hyposulfit; Eisendrahtlösung mit 11.714 g Eisen im l, wobei 10.04 g Draht = 10 g Eisen.

---

3. Capitel.

Untersuchungsmethoden für Eisencarburete.

Hauptsächlichste Untersuchungsmethoden.

173. Allgemeines. Zur Untersuchung der technisch nutzbaren Eisencarburete[1]) (Schmiedeeisen, Stahl, Roheisen) ist eine grosse Anzahl von Methoden in Vorschlag gebracht, von welchen die einfachsten zur Bestimmung von Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und Silicium im Nachstehenden kurz aufgeführt werden sollen. Von der Manganbestimmung[2]) wird bei den Manganproben weiter die Rede sein.

Kohlenstoffarten.

174. Kohlenstoffbestimmung. Es kann sich um die Ermittelung des Gesammtkohlenstoffgehaltes, sowie des amorphen (chemisch gebundenen) und krystallinischen Kohlenstoffes (Graphit) handeln.

Bestimmungsmethoden.

1) Gesammtkohlenstoff. Derselbe kann bestimmt werden:

a) Durch Verbrennung des feinzertheilten Eisens im Sauerstoffe nach Art einer organischen Analyse und Auffangung der Kohlensäure in einem Kaliapparate (Fig. 78, S. 440), aus dessen Mehrgewicht an letzterer sich der Kohlenstoffgehalt berechnen lässt. Diese Methode ist frei von allen Fehlerquellen, erfordert aber viel Uebung, einen kostspieligen Apparat, wegen Erzeugung einer hohen Temperatur verhältnissmässig viel Heizmaterial (Gas) und verlangt eine sehr feine Zertheilung des Eisens.

b) Durch Abscheidung des Kohlenstoffes ohne Entwickelung von Kohlenwasserstoffen und nachherige Oxydation desselben zu Kohlensäure. Die Abscheidung des Kohlenstoffes kann geschehen:

α) Auf trockenem Wege durch Behandlung des Eisens im Chlorstrome, frei von Luft und Salzsäuredampf, eine zwar genaue, aber umständliche und unangenehme Methode, bei welcher das Eisen minder

---

1) Siehe die S. 5 citirten analytisch-chemischen Lehrbücher. — Kerl, Eisenprobirkunst 1875. Ledebur, Eisenhüttenlaboratorien, 1881. (Post, chem. techn. Analyse, 1881, S. 214.) Kutscher, über den gegenwärtigen Stand der analytischen Eisen- und Stahluntersuchungen in Kärthn. Ztschr. 1879, Nr. 9. Uelsmann in Dingl. 220, 537; 223, 431. Pearse in Engin. and Min. Journ., New York 1876, Vol. 21, Nr. 7. Americ. Chemist 1877, Nr. 81. Müller in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 551. Blair, Bestimmung von Aluminium und Chrom in Dingl. 226, 398; von Titan nach Drown in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 279; von Chrom und Wolfram nach Schöffel in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, Nr. 14, S. 1863; von Chrom nach Pourcel in Bullet. de la soc. de l'industr. minér. St. Etienne 1878, VII, livr. 4, p. 872. — Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl. 2, 418.

2) Manganbestimmung nach Volhard in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 279; nach Kern und Morrel in Journ. of the iron and steel instit. 1875, Nr. 2, p. 674, 675; nach Boussingault in Dingl. 224, 80; nach Rosenthal in B. u. h. Ztg. 1877, S. 334; nach Riley in Dingl. 227, 293; nach Ledebur in B. u. h. Ztg. 1879, S. 47; nach Kessler in Dingl. 233, 86; nach Pattinson in Iron 1879, Nr. 336 (Post, chem. techn. Analyse 1, 247); nach Deby in B. u. h. Ztg. 1878, S. 391; nach Kern in Dingl. 235, 392; nach Kessler (in Ferromangan) in Fresen. Ztschr. 1879, S. 1.

fein gepulvert sein kann. Das Chlorgas muss frei von Kohlensäure (möglicher Weise aus kohlensauren Kalk enthaltendem Braunsteine herrührend), Luft und Wasserdampf sein. Man leitet dasselbe zunächst durch Wasser, dann durch Schwefelsäure, dann in das zu erhitzende Glasrohr, welches zuerst etwas Phosphorsäureanhydrid zur Absorption der letzten Antheile Wasser, dann ein Schiffchen mit einer ungewogenen Menge zerkleintem Weisseisen zur Absorption etwa vorhandenen Sauerstoffes, dann das Schiffchen mit dem gewogenen, zu untersuchenden Eisen enthält. Aus dem Schwanze des Rohres gelangt das Chlorgas zunächst in einen leeren Kolben, von da in einen solchen mit Aetznatronlauge. Sollte letztere in den ersteren übersteigen, so kann sie doch nicht in die Röhre gelangen.

β) Auf nassem Wege durch Chlorationsmittel, wie Kupferchlorid oder die weniger zur Entwickelung von Kohlenwasserstoff geneigten Doppelsalze von Chlorkupfer-Chlorkalium oder Chlorkupfer-Chlorammonium. Man zieht das letztere, von Mc Creath[1]) angegebene Mittel, durch Auflösen von 340 g Kupferchlorid und 214 g Chlorammonium in 1850 ccm Wasser darzustellen, den übrigen vor, weil dasselbe in kurzer Zeit (25—30 Min.). die gewöhnlichen technisch wichtigen Eisencarburete zersetzt (unvollständig aber z. B. Eisenchromlegirungen) und eine weniger starke Zerkleinerung des Eisens verlangt. Wird dann zur Oxydation des ausgeschiedenen Kohlenstoffes nach Ullgreen's[2]) Vorgang Chromsäure angewandt, so erhält man eine der einfachsten und wenigst kostspieligen, dabei genauen Methoden zur Kohlenstoffbestimmung. Man muss nur dabei beachten, dass die Kohlensäureentwickelung nicht zu stürmisch und der schwerer oxydirbare Graphit vollständig in Kohlensäure übergeht, was mehr Zeit verlangt, als bei amorphem Kohlenstoffe.

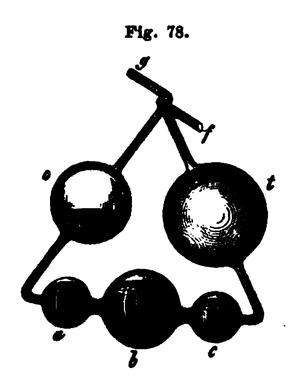
Creath-Ullgreen's Verfahren.

Nach Mc Creath-Ullgreen's Verfahren rührt man in einem Becherglase 1 g Eisenfeile u. s. w. in 20 — 25 ccm der obigen Chlorkupferammoniumlösung mit einem Glasstabe anhaltend um, wobei sich gewöhnlich etwas metallisches Kupfer ausscheidet, welches sich nebst dem Eisen bei gelindem Erwärmen meist nach 25 — 30 Minuten unter Abscheidung von Kohlenstoff löst. Der Rückstand (Kohlenstoff, Kieselsäure, Schwefel u. s. w.) wird auf ein Asbestfilter[3]) gebracht, welches man dadurch erhält, dass man eine Glasröhre von etwa 75 mm Länge und 15—20 mm Weite an dem einen Ende zu einer Spitze von 4 mm Weite auszieht, die Spitze mit Glasstückchen füllt, darauf ausgeglühten und in feine Fäden gezupften Asbest oder Glaswolle lose thut. Man wäscht den Rückstand, am besten unter Anwendung von Luftverdünnung mittelst Finkener's Injector (Fig. 8, S. 43), auf dem Filter sorgfältig mit der Kupferlösung, dann mit Wasser so lange aus, bis Silbersalz nicht mehr auf das Waschwasser reagirt (oder man wäscht zur Entfernung eines etwaigen Gehaltes an Kupferchlorür oder basischem Eisensalze mit concentrirter Salzsäure aus und verdrängt diese durch öfteres Auswaschen mit Alkohol). Man bringt alsdann den Rückstand nebst dem Asbest, auch wohl gleich mit dem Trichter, in einen 250 bis 300 ccm haltenden Kolben, setzt auf jedes eingewogene Gramm Eisen

1) Dingl. 225, 369. B. u. h. Ztg. 1879, S. 50. 2) Fresen. Ztschr. 2, 430; 1879, S. 76. 3) Ebend. 1875, S. 312.

etwa 3 g krystallisirte Chromsäure zu, übergiesst dieselbe mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, und verbindet den Kolben rasch mit Condensations- und Absorptionsröhren. (Man kann auch auf jedes Gramm Eisen 10 ccm Chromsäurelösung, durch Auflösen von 30 g käuflicher Chromsäure in 100 ccm Wasser erzeugt, dann 50 ccm concentrirte Schwefelsäure allmählich zusetzen.) Hat die Kohlensäureentwickelung etwas nachgelassen, so erwärmt man die Flüssigkeit etwas, zuletzt, wenn die Gasentwickelung aufgehört hat (nach $1-1^1/_2$ Stunden), bis zum Sieden und kocht etwa 20 Minuten lang, um die im Kolben enthaltene Kohlensäure vollständig auszutreiben, worauf man das vorher gewogene Rohr u. s. w. mit dem Kohlensäure absorbirenden Reagens wieder wägt. Als solches dient eine Lösung von 15 g Aetzkali in 25 ccm Wasser in einem Liebig'schen Kaliapparate (Fig. 78), bestehend aus einem Röhrchen *f*, mit der grösseren Kugel *t* und einem Chlorcalciumrohre an *f* verbunden; *a*, *b*, *c* Kugeln, bis zu $^3/_4$ mit der Kalilauge gefüllt, welche durch den in *f* eintretenden Gasstrom theilweise in *o* getrieben wird. Das Röhrchen *g* wird mit einer Aetzkalistücke enthaltenden Uröhre zur Aufnahme von Feuchtigkeit aus dem Kaliapparate verbunden. Diese beiden Theile, Kaliapparat und Aetzkaliröhre, werden vor und nach dem Versuche gewogen und ihr Uebergewicht ergiebt den Kohlensäuregehalt. Statt des Kaliapparates kann man auch zwei Uröhren von etwa 110 mm Länge und 12 mm Weite mit Natronkalk zur Absorption der Kohlensäure anwenden, welcher dadurch erhalten wird, dass man 2 Thle. gebrannten Kalk und Aetznatronlauge mit 1 Thl. Aetznatron mischt, eintrocknet und in einem hessischen Tiegel erhitzt. Man füllt die Röhren zu etwa $^5/_6$ mit dem grobkörnigen Präparate und an den Enden mit Chlorcalciumstücken.

Fig. 78.

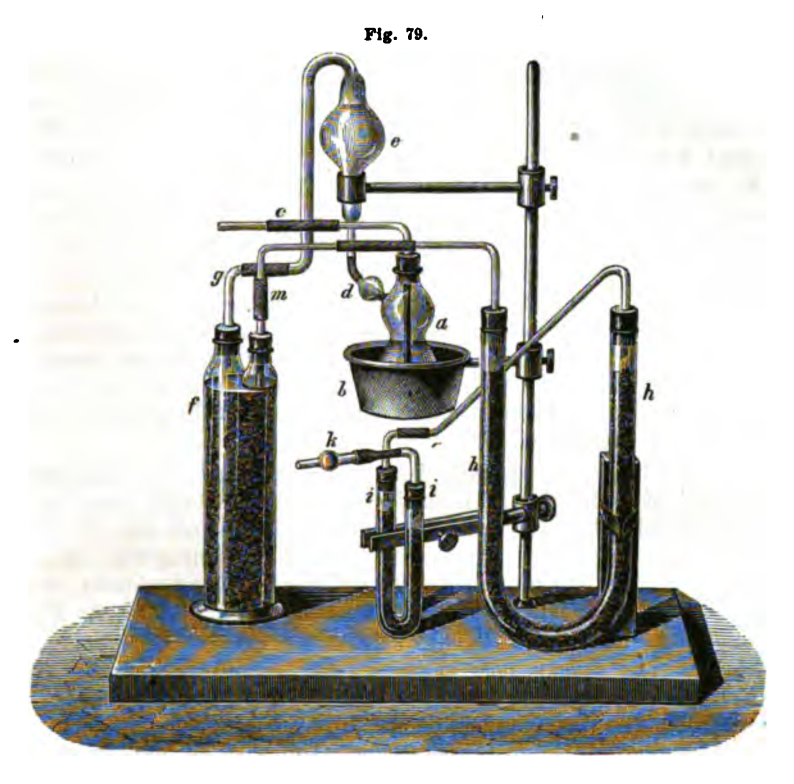


Ullgreen bedient sich zur Umwandlung des Kohlenstoffes in Kohlensäure mittelst Chromsäure des nebenstehenden Apparates[1] (Fig. 79). *a* Kolben zur Aufnahme des Asbestfilters mit dem Kohlenstoffe u. s. w., sowie von Chromsäure und Schwefelsäure. Die darin entwickelte, mit Wasserdämpfen geschwängerte Kohlensäure passirt zunächst die Kugelröhre *e* von 70—80 ccm Inhalt zur Condensation des grössten Theiles des Wasserdampfes, dann durch *g* die etwa 250 ccm fassende zweihalsige Flasche *f*, mit Bimsstein gefüllt, der vorher anhaltend mit concentrirter Schwefelsäure gekocht ist, dann durch *m* das 600 mm lange Chlorcalciumrohr *h* und, so völlig getrocknet, das bis zu $^9/_{10}$ seiner Länge mit Kalibimsstein oder Natronkalk, im Uebrigen mit Chlorcalcium zur Zurückhaltung der Kohlensäure gefüllte Rohr *i*. Der Kalibimsstein im Röhrchen *k* soll den Zutritt von Kohlensäure der Luft in das Rohr *i* verhüten. Man wägt das Rohr *i*, stellt den Apparat

1) Anders zusammengesetzte Apparate finden sich u. A. in Post's chem. techn. Analyse 1881, I, 217 und Eng. and Min. Journ. New York 1877, Vol. 23, Nr. 11, p. 169.

luftdicht zusammen, bringt Asbestfilter nebst Chromsäure und Schwefelsäure in *a*, erhitzt gelinde, führt eine gleichmässige Gasentwickelung herbei, steigert dann die Temperatur so weit, dass sich weisse Schwefelsäuredämpfe in *e* zeigen, dreht das gebogene Glasrohr, welches mit

Fig. 79.



einem Kautschukrohre, darin ein Glasstäbchen *c*, verbunden ist, bis auf den Boden des Kolbens *a* nieder, vertauscht das Glasstäbchen *c* mit einem Kaliröhrchen wie *k*, verbindet *k* mit einem Aspirator und lässt aus demselben Wasser mit solcher Geschwindigkeit ausfliessen, dass in 1 Secunde etwa 2 Luftbläschen durch die Flüssigkeit in *a* gehen. Dadurch wird alle Kohlensäure der Röhre *i* zugeführt. Hat man etwa 6 l Luft durch den Apparat gesogen, so wägt man das Röhrchen *i*, verbindet es nochmals mit dem Apparate, lässt noch etwa 1 l Luft durchgehen und wägt wieder bis zur Erzielung constanten Gewichtes.

Graphitbestimmung.

2) Krystallinischer Kohlenstoff (Graphit). Man löst 3 bis 5 g Eisencarburet in verdünnter Salzsäure, fügt Wasser hinzu, lässt absetzen, decantirt, kocht den Rückstand (Graphit, amorpher Kohlenstoff, Kieselsäure, Phosphoreisen u. s. w.) mit concentrirter Salzsäure, welche den grössten Theil des amorphen Kohlenstoffes aufnimmt, filtrirt durch ein Asbestfilter (S. 439), kocht den Rückstand zur völligen Beseitigung des amorphen Kohlenstoffes mit nicht zu concentrirter Kalilauge in einer

Platinschale aus, filtrirt abermals durch ein Asbestfilter, wäscht dasselbe mit heissem Wasser aus, dann mit concentrirter Salzsäure, darauf mit absolutem Alkohol und endlich mit Aether, trocknet das Filter, und oxydirt den Graphit mittelst Chromsäure (S. 440). Man filtrirt auch wohl gleich die erste salzsaure Lösung durch Asbest, wäscht mit heissem Wasser aus, bis Silberlösung keine Reaction mehr zeigt, dann 4 bis 5mal mit verdünnter Kalilauge bis zum Farbloswerden des Filtrates, dann mit Alkohol, bis das Filtrat auf Platinblech von Alkali keinen Fleck mehr giebt, zuletzt mit Aether, welcher schliesslich durch Wasser verdrängt wird vor Behandlung des Rückstandes mit Chromsäure.

Amorpher Kohlenstoff.

3) Amorpher oder chemisch gebundener Kohlenstoff. Man erfährt denselben entweder aus der Differenz zwischen Gesammtkohlenstoff und Graphit oder bestimmt denselben direct nach der Jodprobe oder nach dem colorimetrischen Verfahren von Eggertz.[1])

Eggertz'sche colorimetrische Probe.

a) Die colorimetrische Probe giebt bei grosser Einfachheit mit kohlenstoffärmeren Carbureten[2]) (Stahl und Schmiedeeisen, am besten mit 0.1 — 1 Proc. Kohlenstoff) zuverlässige Resultate, wenn man einige Regeln gewissenhaft befolgt. Für Eisencarburete mit höherem, über 1.5 Proc. betragendem Kohlenstoffgehalte, z. B. Roheisen[3]), erfolgen minder genaue Resultate.

Diese Probe beruht darauf, dass eine Auflösung von Eisencarburet in Salpetersäure eine um so intensivere braune Färbung zeigt, je mehr amorphen Kohlenstoff sie enthält. Man braucht dann nur die Lösung soweit zu verdünnen, dass sie in ihrer Farbenintensität mit einer Normallösung von bekanntem Kohlenstoffgehalte übereinstimmt, wo sich dann der fragliche Kohlenstoffgehalt unter Berücksichtigung der Flüssigkeitsvolumina finden lässt.

Herstellung der Probelösung.

Das mittelst Feilens oder besser — zur Verhütung der Vermehrung des Kohlenstoffes durch Abnutzung der Feilen — durch Bohren oder Hobeln mit einer Stahlschneide oder durch Zerstossen in einem Stahlmörser zerkleinerte Carburet (Eisen oder Stahl) wird in Mengen von 0.1 g (von weissem Roheisen 0.05 g) auf einem Porzellanschiffchen eingewogen, mit Hilfe eines Haarpinsels in eine mit Filtrirpapier ausgetrocknete Proberöhre von 15 mm Durchmesser und 120 mm Länge gethan und aus einer kleinen Messröhre von etwa 10 mm Weite und 75 mm Länge, in ganze und halbe Cubikcentimeter getheilt, chlorfreie Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. hinzugegossen. Die Menge der Säure richtet sich nach dem Kohlenstoffgehalte des Carburetes. Bei zu wenig Säure erhält die Lösung eine zu starke Färbung. Ist der Kohlenstoffgehalt ganz unbekannt, so beginnt man mit 2.5 ccm Salpetersäure und vergrössert die Menge, sobald man an der Farbe der Lösung oder an der Menge der abgesonderten Kohle den Mangel an Säure erkennt. Für Eisen mit weniger als 0.25 Proc. C nimmt man 2.5 ccm, bei 0.3 Proc. C 3 ccm, bei 0.5 Proc. C 3.5 ccm, bei 0.8 Proc. C 4 ccm Säure, für Stahl mit grösserem Kohlenstoffgehalte 5 ccm, sowie für 0.05 g weisses Roheisen

---

1) Citate siehe S. 413. Vergleichung mit der directen Verbrennungsprobe: B. u. h. Ztg. 1870, S. 296; 1874, S. 468; 1875, S. 79. Heizeinrichtung für die Eggertz'sche Probe in Jern Kontorets Annaler 1875, Heft 4 (Rosén). 2) Oest. Ztschr. 1880, Nr. 21, S. 275. 3) Dingl. 199, 212.

ebenfalls 5 ccm Säure. Etwas mehr Säure schadet nicht, wenn man ein der Säure wenigstens gleiches Volum Wasser zusetzt. Behufs des Lösens des Eisens werden die mit kleinen Uhrgläsern von 23 mm Durchmesser bedeckten Röhren in ein cylindrisches kupfernes Gefäss von 100 mm Höhe und mindestens 120 mm Weite gebracht, dessen kupferner Deckel mit einem Thermometer und Oeffnungen für die mit eingravirten Ziffern gezeichneten Proberöhren versehen ist. Nachdem in das Gefäss Wasser mit einigen Gramm Paraffin (zur Verhütung der Wasserverdunstung) gethan worden, stellt man die Röhren hinein und erhitzt das Wasser über einer Wärmequelle auf 80° C., welche Temperatur man während des ganzen Löseprocesses ($1\frac{1}{2}$—2 Stunden und darüber) unter öfterem Umschütteln des Röhreninhaltes ungefähr zu erhalten sucht. Man braucht sich indess nicht ängstlich genau an diese Zahl zu binden, wenn mit der Eisenprobe gleichzeitig der Normalstahl bei ein und derselben Temperatur behufs Darstellung der Normalflüssigkeit aufgelöst wird. Sollen unveränderliche Normallösungen, z. B. von gebranntem Zucker, Kaffee u. s. w. (s. unten) verwendet werden, so muss die Lösung des Eisens stets bei gleicher Temperatur geschehen, am besten durch Einstellen der Löseröhren in kochendes Wasser, wo sich dann die Lösezeit auf etwa $\frac{3}{4}$ Stunden abkürzt, die Flüssigkeit aber eine etwas dunklere Farbe als bei 80° C. erhält. Durch schwaches Kochen der Flüssigkeit in den auf einer Messingplatte ruhenden Röhren mittelst einer Lampenflamme darunter ist die Lösung zwar schon nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde erfolgt, die Färbung der Flüssigkeit ist dann aber etwas dunkler als bei 100° und es entsteht leicht, sowohl bei 100°, als in Kochhitze, was bei 80° C. nicht geschieht, ein rothgelber Ansatz von basisch salpetersaurem Eisenoxyde, welcher die Flüssigkeit trübt. Derselbe muss dann, wenn er sich beim Schütteln der Flüssigkeit nicht löst, abfiltrirt werden. (Steht ein kupferner Lösekasten von der oben bezeichneten Einrichtung nicht zur Disposition, so kann man die Röhren nebst einem Thermometer in einen 25—30 mm hoch mit Wasser gefüllten Porzellantiegel von 70—80 mm Höhe oder in ein Becherglas stellen und die Erwärmung bei Abschluss des grellen Tageslichtes vornehmen).

Hat die Gasentwickelung aufgehört, und ist die Lösung bis auf den Absatz schwarzer, von Graphit herrührender Punkte klar geworden, so stellt man die Röhren zur Abkühlung in ein, kaltes Wasser enthaltendes Becherglas, welches zur Abhaltung des ein Bleichen der Flüssigkeit herbeiführenden Tageslichtes mit einem Pappfutteral überdeckt wird, wo dann die Färbung während mehrerer Tage gleich bleibt. Die erkaltete Flüssigkeit wird, nachdem sie bei Trübsein oder bei Ausscheidung von Graphit filtrirt worden, in eine in $\frac{1}{10}$ ccm getheilte Bürette von etwa 30 ccm Rauminhalt, mit einer oberen Oeffnung und Schnauze versehen, gethan, die Löseröhre nachgespült und die Flüssigkeit in der Bürette mit wenigstens noch so viel Wasser verdünnt, als man zur Lösung Salpetersäure genommen hat und dass ihr Volumen mindestens 8 ccm beträgt, weil erst bei einer solchen Verdünnung die Eisenfärbung verschwindet. Die Lösung ist dann zur Vergleichung mit der Normallösung fertig, welche entweder durch gleichzeitiges Auflösen von Normalstahl mit bekanntem Kohlenstoffgehalte mit der Eisen-

probe hergestellt und rasch mit der Probeflüssigkeit verglichen wird, da beide am Lichte rasch bleichen, oder aus minder veränderlichen gefärbten Lösungen organischer oder unorganischer Stoffe besteht.

Normallösung aus Normalstahl.

Als Normalstahl benutzte Eggertz früher schwedischen Fagerstastahl[1]) mit 0.9 Proc. Kohlenstoff, zu dessen genauer Bestimmung Ullgreen's[2]) (S. 439) und Eggertz's Methode[3]) mit Jod (S. 447) empfohlen wird. Neuerdings nimmt Eggertz zwei nach der Bessemermethode hergestellte Sorten Normaleisen und Normalstahl, erstere mit 0.16, letztere mit 0.80 Proc. Kohlenstoff, in quadratischen Stangen von 12 mm Seite, von welchen der Probirspan immer winkelrecht gegen die Längendimensionen genommen wird. Von dem Normalstahle löst man 0.1 g in 4 ccm Salpetersäure unter denselben Umständen wie das Probematerial und zu gleicher Zeit mit demselben. Die Lösung wird in eine gleichweite calibrirte Bürette gethan und mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, dass 1 ccm der Normallösung 0.1 Proc. Kohlenstoff entspricht, also bei obigem Kohlenstoffgehalte des Normalstahles auf 8 ccm. Durch weitere und mit grosser Genauigkeit ausgeführte Verdünnung kann der Lösung eine solche Stärke gegeben werden, dass 1 ccm davon 0.05, 0.02, 0.01 oder 0.005 Proc. Kohlenstoff auf 0.1 g Eisen entspricht. Nach jeder Verdünnung wird die Flüssigkeit gut durchgemischt und die Ablesung an ihrem oberen Rande vorgenommen, nachdem man sie wenigstens erst während einer Minute von den Wänden der Bürette hat abfliessen lassen. Die genannten Normallösungen können wie folgt bezeichnet werden:

	Kohlenstoffprocente pr. ccm auf 0.1 g Eisen	Anwendbar für Eisen mit
N	0.10	0.8 und mehr C
$\frac{N}{2}$	0.05	0.4—0.8
$\frac{N}{5}$	0.02	0.16—0.5
$\frac{N}{10}$	0.01	0.08—0.25
$\frac{N}{20}$	0.005	0.04—0.08.

Der niedrigste Kohlenstoffgehalt, welcher bei irgend einem Eisen angetroffen wurde, ist 0.04 Proc. (schwedisches Lancashireeisen).

Sonstige künstliche Normallösungen.

Als Lösungen von bestimmten Farbentönen sind gewisse organische Stoffe in Vorschlag gebracht, welche haltbarer sein sollen, z. B. gebrannter Zucker in Spiritus gelöst nach Eggertz, Kaffee[4]) u. s. w. Allein diese Stoffe haben keinen rechten Eingang in die Praxis gefunden, weil sie doch mit der Zeit und um so schneller bleichen, je mehr sie dem Sonnenlichte ausgesetzt sind. Als in ihrer Färbung unveränderliche unorganische Normallösung schlägt Eggertz[5]) ein Gemisch der neutralen Chloride des Eisens, Kobalts und Kupfers vor. Derselbe hat von den neutralen Chloriden durch Zusatz von Wasser mit 1.5 Proc. Chlorwasserstoffsäure von 1.12 spec. Gew. für das Eisenchlorid

---

1) B. u. h. Ztg. 1874, S. 467; 1875, S. 79, 441. 2) Engin. and min. Journ. New York 1877, Vol. 23, Nr. 11, p. 169. 3) B. u. h. Ztg. 1863, S. 373; 1881, S. 264. 4) Dingl. 197, 501. 5) B. u. h. Ztg. 1881, S. 265.

und 0.5 Proc. Säure für die beiden anderen Chloride Lösungen von solcher Stärke gewonnen, dass sie 0.01 g Metall im Cubikcentimeter enthalten haben.[1]) Wenn man von diesen Lösungen 8 ccm Eisen-, 6 ccm Kobalt- und 3 ccm Kupferlösung und ungefähr 5 ccm Wasser mischt, welches mit 0.5 Proc. Chlorwasserstoff versetzt worden, so erhält man eine Mischung, welche ebenso gefärbt ist, wie eine 0.1 Proc. Kohlenstoff pro Cubikcentimeter entsprechende Lösung von Eisen in verdünnter Salpetersäure. Diese Lösung kann man mit Wasser, welches mit 0.5 Proc. Chlorwasserstoffsäure versetzt worden, zu jeder beliebigen Normalfarbe verdünnen.

Nachdem somit unveränderliche Normallösungen erhalten werden können, empfiehlt Eggertz, nach Britton's[2]) Vorgang — welcher 15 ungleich starke Normallösungen aus Gemischen von Alkohol, Wasser und gebranntem Kaffee herstellte und in gleichartigen Röhren von gleicher Grösse und gleichem Volumen zur Bestimmung von 0.02 — 0.3 Proc. Kohlenstoff aufbewahrte, — eine grössere Anzahl solcher Lösungen der bezeichneten unorganischen Chloride vorräthig zu halten.

Morrel[3]) empfiehlt, bräunlich gelbes Silberglas mit Carminlösung zu überstreichen und dieses zur Farbenvergleichung zu benützen.

Vergleichung der Probelösungen mit der Normallösung.

Behufs Vergleichung der Probelösung mit der Normallösung bringt man hinter die neben einander gehaltenen Röhren dünnes Filtrirpapier in einem Zimmer mit nur einem Fenster. Die Röhre, welche man nach rechts hält, erscheint den meisten Augen etwas schwächer gefärbt, als die linksseitige, und hat man die Probelösung auf der rechten Seite. Um diese Ungleichheit zu vermeiden und sich von der Beschaffenheit des Zimmers unabhängig zu machen, betrachtet Eggertz[4]) die Röhren in einer Art Camera obscura. Man verdünnt nun die Probelösung so lange, bis ihre Farbenintensität mit der der Normallösung übereinstimmt, und berechnet dann aus dem bis auf $^1/_{10}$ ccm gemessenen Volumen der Probelösung den Kohlenstoffgehalt. Es entsprechen nämlich die abgelesenen ganzen Cubikcentimeter der Probelösung ebensoviel Zehntelprocent, die $^1/_{10}$ ccm ebensoviel Hundertstel-Procent Kohlenstoff in dem untersuchten Eisencarburet.

Hat die Probelösung bei sehr geringem Kohlenstoffgehalte eine blassere Farbe, als die Normallösung, so verdünnt man letztere auf das doppelte Volum, wo sie dann im Cubikcentimeter 0.05 Proc. C enthält.

Bei Untersuchung von weissem Roheisen muss trotz der geringeren Abwage von 0.05 g die Lösung stark verdünnt werden, wobei Beobachtungsfehler grosse Bedeutung haben. Die Vergleichung der Lösungen muss rasch geschehen, weil sich sonst ein humusartiger Stoff ausscheidet, allerdings weniger leicht, wenn man 7 ccm Salpetersäure statt 5 ccm nimmt.

Vorsichtsmaassregeln.

Zur Erzielung genauer Resultate bedarf es gewisser Vorsichtsmaassregeln und zwar hauptsächlich:

1) Der Diener der Bergschule zu Stockholm, F. O. Söderberg, liefert Normalstahl und künstliche Normallösungen in zugeblasenen Glasröhren mit zugehörigen correspondirenden Büretten. Vorhandene Büretten müssen zur Auswahl passender Röhren für die Lösungen eingesandt werden. 2) Dingl. 197, 501. B. u. h. Ztg. 1870, S. 386; 1873, S. 17. 3) Dingl. 218, 180. 4) B. u. h. Ztg. 1881, S. 263.

α) Innehaltung einer gewissen Temperatur beim Auflösen, am besten 80° C., indem bei höherer Temperatur die Lösung dunkler als bei niedrigerer Temperatur wird und leicht ein Ansatz von schwer- oder unlöslichem Eisensalze entsteht (S. 443).

β) Herstellung einer immer frischen Normalflüssigkeit aus Normalstahl gleichzeitig mit der Probeflüssigkeit, weil erstere schon nach kurzer Zeit blasser wird (bei gewöhnlichem Tageslichte in kürzerer Zeit, als 1 Stunde, in vollem Sonnenlichte nach einigen Minuten). Man muss deshalb auch die Proben während des Manipulirens, namentlich des Auflösens, vor dem Lichte schützen.

γ) Anwendung chlorfreier Salpetersäure in passender Stärke und Menge (S. 442). Bei einem Chlorgehalte derselben entsteht gelbfärbendes Eisenchlorid und zwar ertheilen schon 0.0001 g Chlor einer Lösung von 0.1 g Eisen in 2.5 ccm Salpetersäure eine deutliche gelbe Färbung. Dieselbe ist noch wahrnehmbar, wenn man 1.5 ccm Salpetersäure und 4 ccm Wasser hinzufügt. Bei zu viel Säure im Verhältniss zum Kohlenstoffe entsteht zuweilen eine grünliche Farbe, namentlich bei kohlenstoffarmen Carbureten, z. B. weichem Stahle, während mittelharter Stahl einen gelbgrünen und harter einen braunrothen Farbenton giebt, weshalb man wohl, da solche Nuancen schwieriger vergleichbar sind, drei Normallösungen bereitet, nämlich mit 0.4, 0.8 und 1.25 Proc. Kohlenstoff. Zu Heft in Kärnthen überzeugt man sich durch eine Schmiedeprobe von der Härte des Stahles, bestimmt danach dessen Nummer und normirt danach die Säuremenge, indem man bei 1.5, 1.25, 1.00, 0.75, 0.50, 0.25, 0.00 Proc. Kohlenstoff resp. 6—7, 6—7, 5—6, 4—5, 3—4, 1.5—3 und 0.5—1.5 ccm Säure nimmt. Lässt sich der Härtegrad durch die Schmiedeprobe nicht vorher bestimmen, so macht man mehrere Proben mit verschiedenen Mengen Salpetersäure und nimmt diejenige zum Anhalten, deren Farbennuance mit der der Normalprobe am besten übereinstimmt. — Nach von Ehrenwerth[1]) lässt sich der grünliche Farbenton dadurch vermeiden, dass man zu 100 mg Normal- und Probestahl ein paar Tropfen Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. setzt, den Zusatz tropfenweise wiederholt, bis der Boden des Reagensglases mit Flüssigkeit ($^1/_4$—$^1/_2$ ccm) bedeckt ist und kein Aufschäumen mehr stattfindet, dann bis zur völligen Lösung, d. h. Aufhören der Gasentwickelung beim Umschütteln und Klarwerden der Lösung erwärmt, je nach der Intensität der Lösung mehr oder weniger Säure (bei dunkler Farbe am meisten) tropfenweise zusetzt, nach etwa 2stündigem Lösen erkalten lässt, die Normallösung verdünnt, dann die Probelösung ev. verdünnt und mit ersterer vergleicht.

Parker[2]) hat beobachtet, dass beim Behandeln verschiedener Stahlsorten mit nahe gleichem Kohlenstoffgehalte unter gleichen Umständen mit kalter Salpetersäure verschieden gefärbte Lösungen entstehen infolge Vorhandenseins des Kohlenstoffes in verschiedener Form. Eggertz bestätigt in dieser Beziehung, dass Stahl mit einem Kohlenstoffgehalte von 0.8 Proc. nach starker Härtung nur 0.55 Proc. Kohlenstoff nachwies. Nach der Erhitzung des gehärteten Stahles

1) Oest. Jahrb. 1874, Bd. 22, Heft 4. 2) B. u. h. Ztg. 1881, S. 63.

wurde der richtige Kohlenstoffgehalt wieder gefunden. Zuweilen zeigen sich verschiedene Eisensorten beim Auflösen in sofern verschieden, als die Lösung sich zuweilen gleich, zuweilen erst nach längerer Erwärmung färbt, nach der Verdünnung mit Wasser aber in der Farbe ziemlich gut mit der der Normallösung übereinstimmt. Auch hat Eggertz[1]) gefunden, dass ein Gehalt von Mn, S, P, Cu, Si, Wo, Cr, Vd, Ni, Co bei passender Verdünnung der Lösungen nicht störend wirkt.

Beispiele.

In Seraing[2]) löst man 2 Proben fein gefeilten Stahles zu je 0.2 g gleichzeitig mit Normalstahlsorten mit 0.61 und 0.68 Proc. Kohlenstoff in Probegläsern, welche etwa 20 ccm fassen, in Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. bei 80° C. im Wasserbade gemeinschaftlich und stellt mit sämmtlichen Lösungen in gleich weiten Messrohren durch Verdünnung die gleiche Farbennuance her, wo dann die gemessenen Volumina den Kohlenstoffmengen proportional sind. Die Proben erfordern etwa 2 Stunden Zeit und dürfen nicht um mehr als 0.03 Proc. differiren.

Nach einem amerikanischen Verfahren[3]) digerirt man 0.5 bis 2 g Stahlfeile 15—20 Minuten mit 10 ccm chlorfreier Salpetersäure mit etwas über 1.2 spec. Gew. in einer 250 mm langen und 30 mm weiten Proberöhre, decantirt die Lösung in ein Becherglas, behandelt den Rückstand nochmals mit 5 ccm Säure bis zur vollständigen Zersetzung, filtrirt die vereinigten Lösungen in ein graduirtes Proberohr und vergleicht den Farbenton mit Normalflüssigkeiten, die aus Alkohol, Wasser und gebranntem Kaffee hergestellt sind. Man nimmt die Vergleichung des Röhreninhaltes in einem Stativ mit Holzleisten vor, welche zwischen je zwei Vergleichungsröhren Oeffnungen zur Aufnahme der Proberöhren haben, was das Auffinden der Normallösung erleichtert, mit welcher die Probelösung am nächsten übereinstimmt.

Jodprobe.

b) Eggertz'sche Jodprobe.[4]) Dieselbe beruht auf der Lösung des Eisens durch Jod (in Eisenjodid gelöst) unter Abscheidung des Kohlenstoffes als constante Verbindung von $C_{80}J + 20H_2O$ mit 60 Proc. Kohlenstoff. Man löst 10 g Eisen in 50 g Jod, fügt noch 50 g Jod hinzu, filtrirt die Lösung in ein Messglas, verdünnt mit Wasser auf 100 ccm und behandelt 1 g des zu untersuchenden Carburetes mit 10 ccm dieser Lösung. Der Rückstand wird auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen, nahezu aschefreien Filter (zu erhalten durch Extrahiren mit Fluss- und Salzsäure) gesammelt, mit verdünnter warmer Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen, dann der Kohlenstoffgehalt nach obiger Formel berechnet. Ein etwaiger Graphitgehalt muss vorher bestimmt und dann in Abzug gebracht werden. Das Trocknen geschieht am besten über einem kochenden Wasserbade bei 95—98° C., wobei der Tiegel in eine an dem einen Ende zugeblasene Glasröhre von z. B. 130 mm Länge und 35 mm Durchmesser gebracht wird, deren oberes Ende mit einem Kork, durch welchen ein Thermometer geht, geschlossen ist. Der Tiegel kann mittelst eines gebogenen Messingdrahtes aus- und eingeführt werden.

---

1) B. u. h. Ztg. 1881, S. 265. 2) Dingl. 199, 484. 3) Ebend. 197, 501. 4) B. u. h. Ztg. 1863, S. 373; 1875, S. 440; 1881, S. 264.

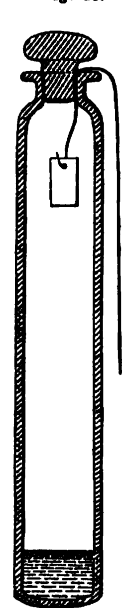
Methoden.

175. Schwefelbestimmung. [1]) Je nachdem es auf eine mehr oder weniger genaue Bestimmung des Schwefels ankommt, kann man folgende Methoden anwenden:

Eggertz's Verfahren.

1) Ungefähre Schwefelbestimmung nach der Eggertz'schen Probe. [2]) Dieselbe gestattet in kurzer Zeit (15—20 Minuten) eine Schätzung des Schwefelgehaltes bis zu etwa 0.20 Proc.; je grösser derselbe, desto unzuverlässiger wird die Probe. Man thut 100 mg des zerkleinten Carburetes in eine etwa 150 mm hohe und 30 mm weite Flasche (Fig. 80), welche 1 g Wasser und 0.5 g concentrirte Schwefelsäure enthält (Gemisch von 1.23 spec. Gew. aus 27 ccm englischer Schwefelsäure und 100 ccm Wasser), hängt sofort an einem etwa 40 mm langen und $^1/_2$ mm dicken Platin- oder Silberdrahte ein 30 mm langes, 18 mm breites und 9 mm dickes blankgeputztes Silberblech derart ein, dass der Draht entweder zwischen Stöpsel und Flaschenhals eingeklemmt oder an einer Oese aus Platin- oder Silberdraht unten am Korke befestigt wird, bei welch letzterer Einrichtung der Draht dann S förmig gebogen ist. Das Blech muss sich in der Achse der Flasche und mit seinem oberen Rande 8—10 mm unterhalb des Korkes befinden. Nach dem Umschütteln lässt man das Glas ruhig 15 Min. lang in gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, um das entwickelte Schwefelwasserstoffgas auf das Silberblech einwirken zu lassen. Dieses wird dann herausgenommen und seine Anlauffarbe mit Probefarben verglichen, welche einem bestimmten Schwefelgehalte entsprechen: Probefarbennummer 1 bezeichnet die Farbe des eben gescheuerten Silberbleches = 0.00 S; Nr. 2 messinggelbe Farbe diejenige einer frischgescheuerten Legirung aus 60 Cu und 40 Sn = 0.02 Proc. S; Nr. 3 tombakbraune Farbe eines Silberbleches, welches während des Lösens eines schwefelhaltigen Eisens so lange in der Flasche sich befunden hat, bis es so braun als möglich geworden ist und eine Spur von blaugrauer Farbe erscheint = 0.04 Proc. S; Nr. 4 die Farbe einer blauangelaufenen Uhrfeder = 0.2 Proc. S. Die Zwischenstufen zwischen den einzelnen Nummern müssen geschätzt werden. Ueber die tombakbraune Farbe, entsprechend 0.04 Proc. S, hinaus werden die Färbungen undeutlicher.

Fig. 80.



Das Scheuern der Bleche geschieht am besten auf einem mit weichem Leder überzogenen und mit feinem Sandsteinpulver bestreuten Streichriemen, auf welchem man das nicht mit den Fingern, sondern mit einer Zange anzufassende Blech hin- und herschiebt, dann nach dem Blankwerden mit Filtrirpapier abwischt.

Ledebur wendet statt eines Bleches aus reinem Silber ein solches von 15 mm Länge, 6 mm Breite und 1 mm Dicke aus einer homogenen Legirung von 75 Thln. Ag und 25 Thln. Cu (vor dem Jahre 1857 geprägte Thaler) an, welche schärfere Färbungen als reines Silber mit Schwefelwasserstoff giebt, und zwar entspricht eine lichtgelbe Färbung,

1) Schwefelbestimmung nach Boussingault in Dingl. 222, 447; nach Koppmeyer in Dingl. 210, 184; nach Hibsch in Dingl. 225, 61. 2) B. u. h. Ztg. 1862, S. 88, 95; 1879, S. 50.

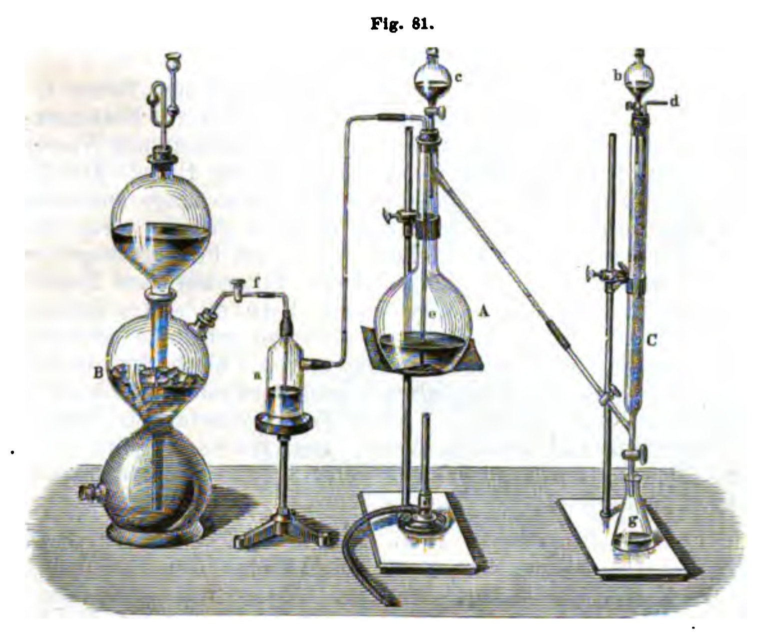
heller als Messing, 0.01 Proc. S, eine messinggelbe 0.02, eine goldgelbe 0.03, eine tombakbraune 0.04, eine solche mit einem schwachen Stiche ins Blaue 0.05, desgleichen mit einem stärkeren Stiche ins Blaue 0.06, desgleichen mit ebenso viel Blau als Braun 0.08, eine uhrfederblaue Färbung mit noch deutlich erkennbarem Braun 0.10, desgleichen mit einer Spur Braun 0.15, desgleichen ohne Braun 0.20 und eine bleigraue Färbung mehr als 0.20 Proc. Schwefel, bei Anwendung einer Löseflasche von 120 mm Höhe bis zum Halse, 23 mm Weite und 15 mm weiter Halsöffnung.

Als schwefelsaurer Baryt.

2) Genaue Schwefelbestimmung. Dieselbe kann gewichts- und maassanalytisch geschehen.

a) Gewichtsanalytisches Verfahren. Man bringt nach Johnston's Verfahren 5—10 g Eisencarburetfeile mit etwas Wasser in einen etwa $^3/_4$ l haltenden Kolben *A* (Fig. 81) mit doppelt durchbohrtem

Fig. 81.



Gummikorke, einerseits verbunden mit einem Kohlensäure- oder Wasserstoffentwickelungsapparate *B* und einer Waschflasche *a*, anderseits mit einem stehenden Glasrohre *C* von etwa 600 mm Höhe und 20 mm Weite, unten verengt und hier mit Hahn versehen, sowie mit groben Glasperlen gefüllt.[1]) Sowohl Kolben *A* als Glasrohr *C* sind mit im Korke befindlichem Hahntrichter versehen, welcher (*c*) Salzsäure von 1.12 spec. Gew. und (*b*) eine Auflösung von Brom in Salzsäure enthält. Der Stöpsel auf *C* muss ein Korkpfropf — nicht Gummi — sein. Man lässt zunächst nach Oeffnung des Hahnes *f* durch den Apparat Wasserstoffgas zur Austreibung der Luft streichen, schliesst dann den Wasserstoff ab, entlässt

1) Classen's quant. Analyse 1875, S. 115.

durch Oeffnen des Trichterrohrhahnes *b* auf der untengeschlossenen Glasröhre Bromlösung zwischen die Glasperlen, öffnet den Trichterrohrhahn *c* auf dem Lösekolben *A* und lässt 5—10 ccm Salzsäure langsam auf das Carburet fliessen. Der entwickelte Schwefelwasserstoff geht in Berührung mit der Bromlösung in Schwefelsäure über, und sollte sich erstere entfärben, so lässt man sie in *g* ab und füllt *C* von Neuem mit Bromlösung. Findet keine Gasentwickelung im Kolben *A* mehr statt, so erhitzt man denselben langsam bis zum Kochen der Flüssigkeit und öffnet den Hahn *f*, um allen Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure oder Wasserstoff auszutreiben, indem diese Gase durch die Röhre *d* entweichen. Letztere ist ausserhalb *C* doppelt gebogen und taucht mit ihrem Ende in einen mit Salzsäure gefüllten Cylinder oben ein. Es muss während des ganzen Versuches die obere Hälfte der Glasperlen mit noch unzersetztem Brom befeuchtet sein und es darf sich unten in der Röhre *C* nicht so viel Flüssigkeit ansammeln, dass sie in *A* übersteigen kann. Man thut anfangs in den Kolben *A* so viel Wasser, dass die Röhre *e* in dasselbe eintaucht.

Nach dem Ablassen der Bromflüssigkeit aus der Röhre *C* spült man diese mit Wasser nach, dampft die Flüssigkeit zur Entfernung des Broms und der überschüssigen Salzsäure ab, verdünnt mit Wasser und fällt die Schwefelsäure durch Chlorbarium in der Hitze. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser von Silbersalz nicht mehr getrübt wird. Der getrocknete Niederschlag wird in einen gewogenen Porzellantiegel gethan, das von dem Barytsalz möglichst befreite Filter auf dem Tiegeldeckel eingeäschert und das Ganze über einem Bunsen'schen Brenner bis zum constanten Gewicht geglüht. Da der so erhaltene schwefelsaure Baryt gewöhnlich noch wägbare Mengen von Chlorbarium enthält, so erwärmt man denselben nochmals mit ganz verdünnter Salzsäure, filtrirt die klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter, wäscht den Niederschlag durch Decantiren mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt wieder. Der schwefelsaure Baryt enthält 13.75 Proc. Schwefel und 34.33 Proc. Schwefelsäure.

Statt durch Bromlösung kann man nach Drown den Schwefelwasserstoff auch — zur Umgehung des übeln Geruches der Bromdämpfe — durch eine Lösung von 1 g übermangansaurem Kali in 200 ccm Wasser leiten, muss dann aber drei damit gefüllte Absorptionsflaschen anwenden. Nachdem man durch dieselben zuletzt hat Luft streichen lassen, giesst man die schwefelsäurehaltige Lösung in ein Becherglas, fügt zur vollständigen Zersetzung des Chamäleons Salzsäure hinzu, filtrirt und fällt mit Chlorbarium. Es ist jedoch die Bromlösung insofern der Chamäleonlösung vorzuziehen, als erstere frei von Basen oder Salzen ist, welche eine Verunreinigung des schwefelsauren Barytes herbeiführen können.

Als Schwefelmetall.

Man kann den Schwefelwasserstoff auch in eine ammoniakalische Lösung von Cadmiumoxyd leiten, wo dann Schwefelcadmium, nicht Phosphorcadmium und kohlensaures Cadmiumoxyd, gefällt wird. Der Niederschlag wird auf ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filter gebracht, zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dann mit reinem

Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Schwefelcadmium enthält 22.27 Proc. Schwefel.

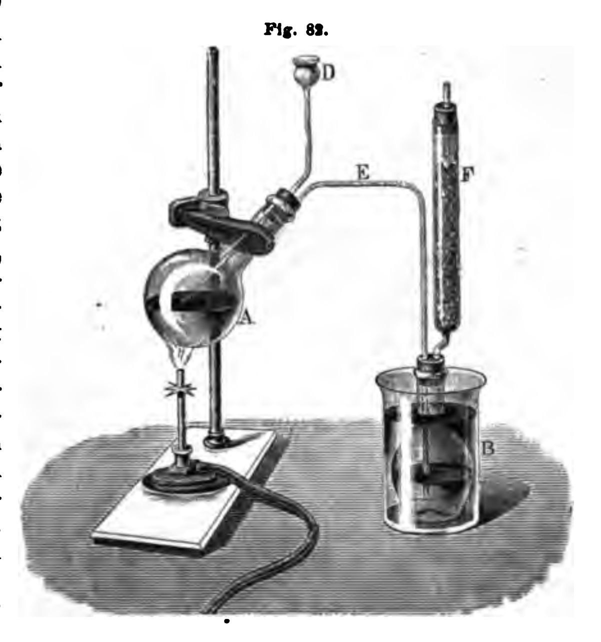
Theorie.

b) Maassanalytisches Verfahren.[1]) Dasselbe beruht auf der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Jodlösung in Jodwasserstoff und Schwefel ($H_2S + 2J = 2HJ + S$) und bedarf man zur Ausführung der Probe einer titrirten Jodlösung und einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, wie bei der Bestimmung des Eisens durch Zinnchlorür (S. 432). Von einer Jodlösung mit 5 g Jod im Liter entspricht 1 ccm derselben 0.000669 g Schwefelwasserstoff.

Verfahren.

Behufs Ausführung der Probe bringt man nach Preiss in den Kolben *A* (Fig. 82) das zu untersuchende Carburet, 1—5 g, lässt durch das Trichterrohr *D* Wasser einfliessen, dann durch das mit groben Glasperlen gefüllte Rohr *F* zunächst etwa 50 ccm Wasser und dann 25 ccm genau gemessen titrirte Jodlösung in die Flasche *B*. Der Wasserzusatz muss so regulirt werden, dass die Röhre *E* möglichst tief in die Flüssigkeit eintaucht. Man lässt jetzt durch *D* tropfenweise so lange verdünnte Salzsäure einfliessen, als sich noch Gas entwickelt. Dann erhitzt man die Flüssigkeit im Kolben *A* 1/4 St. lang zum mässigen Sieden, um allen Schwefelwasserstoff in die Jodlösung zu treiben.

Fig. 82.



Letztere muss durch Einstellen des Kolbens *B* in kaltes Wasser, am besten Eiswasser, fortwährend so gekühlt werden, dass das Rohr *F* sich nicht erwärmt. Nach beendigtem Kochen spült man Rohr *E* und *F* in *B* vollständig aus, bis die letzten Tropfen farblos erscheinen, fügt in *B* etwas Stärkekleister und lässt aus einer Bürette so lange unterschwefligsaures Natron zufliessen, bis der letzte Tropfen beim Umschütteln Entfärbung hervorbringt, kurz, man verfährt wie bei der Eisenprobe (S. 434).

Verfahren.

176. Siliciumbestimmung.[2]) Man trägt die abgewogene Menge von Eisencarburet (von grauem Roheisen 1—2 g, von Weisseisen und schmiedbarem Eisen 3—5 g) in kleinen Mengen nach und nach in

---

1) Dingl. 210, 184 (Koppmeyer); 225, 61 (Hibsch). 2) Siliciumbestimmung nach Fresen. Ztschr. 1879, S. 122; nach Drown in Ber. d. d. chem. Ges. 1881, S. 279; nach Blair in B. u. h. Ztg. 1879, S. 68; nach Brown in Oestr. Ztschr. 1880, S. 274; nach Haswell in Dingl. 237, 314. Schlackenbestimmung in Eisen in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1419. Oest. Ztschr. 1880, S. 274.

Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. (auf 1 g Eisen 12—15 ccm Säure) ein, indem man den dieselbe enthaltenden schräggestellten Lösekolben zur Vermeidung zu starker Hitzeentwickelung in kaltes Wasser stellt, worauf man die Lösung zur Trockne dampft, die trockene Masse mit concentrirter Salzsäure (6 ccm auf 1 g Eisen) oder, falls eine Phosphorbestimmung mit der Lösung vorgenommen werden soll, mit Salpetersäure gelinde erwärmt, nach Auflösung alles Eisens mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, noch einige Zeit im Wasserbade erwärmt, filtrirt, mit kaltem Wasser auswäscht, das Filtrat, wie im Nachstehenden angegeben, zur Phosphorsäurebestimmung benützt, den Rückstand aber im Platintiegel mit der 5 fachen Menge kohlensauren Kalinatrons (S. 30, 38) unter Zusatz von Salpeter allmählich bis zum ruhigen Flusse schmilzt, die erkaltete Schmelze mit Wasser aufweicht, unter Salzsäurezusatz zur Trockne dampft, den Rückstand mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, in Wasser löst, filtrirt und die erhaltene Kieselsäure mit 46.73 Silicium glüht und wägt.

Sonnenschein's Methode.

177. Phosphorbestimmung.[1]) Die neueren Methoden der Phosphorbestimmung sind Modificationen des Sonnenschein'schen Verfahrens[2]) (Ammoniummolybdatmethode), welches darin besteht, die Phosphorsäure aus salpetersaurer Lösung durch molybdänsaures Ammoniak[3]) zu fällen, den gelben Niederschlag in Ammoniak (1 Ammoniak und 3 Wasser) aufzulösen, die Phosphorsäure durch eine Lösung von Chlormagnesium-Ammonium (S. 249) niederzuschlagen und aus der erzeugten pyrophosphorsauren Magnesia, $Mg_2P_2O_7$, mit 27.95 Proc. Phosphor den Phosphorgehalt zu berechnen. Die Molybdänflüssigkeit wird erhalten durch Auflösen von 150 g molybdänsaurem Ammoniak in 1 l Wasser, Eingiessen in 1 l Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. nach und nach, Stehenlassen einige Tage und Filtriren, wo dann 100 ccm Lösung 0.1 g Phosphorsäure entsprechen. Man erwärmt 25 ccm der Flüssigkeit in einem Becherglase auf 40° C., und setzt die stark saure concentrirte Eisenlösung, ebenfalls auf 40° erwärmt, nach und nach unter Umrühren hinzu, lässt 12 Stunden bei etwa 45° stehen, nimmt eine kleine Probe heraus, prüft durch Zusatz eines gleichen Volums Molybdänflüssigkeit und einige Stunden Stehenlassen auf noch rückständigen Phosphor, filtrirt dann die gelbe Verbindung auf ein kleines Filter, indem man dieselbe im Becherglase mehrmals mit einer Lösung von 15—20 Thln. salpetersaurem Ammoniak in 100 Thln. Wasser decantirt, anfangs bis zur Entfernung des Eisens $^1/_{30}$ Volumen Salpetersäure hinzufügt, dann das Molybdat in Ammoniak löst u. s. w. (s. oben). Zur Abkürzung dieses genauen, sowohl bei grösseren, als geringeren Phosphorgehalten anwendbaren Verfahrens löst Finkener[4]) den gelben mit Molybdänflüssigkeit erhaltenen Niederschlag nicht auf, sondern erhitzt denselben vorsichtig in einem gewogenen Porzellantiegel auf 150—200°, bis ein darüber gehaltenes Uhrglas nicht mehr mit Ammoniaksalzen beschlägt, trocknet

Finkener's Modification.

1) Phosphorbestimmung siehe Citate S. 413; nach Blair in B. u. h. Ztg. 1876, S. 391; 1879, S. 68; nach Korschelt, Stöckmann, Holthof und Cairns in B. u. h. Ztg. 1877, S. 175; nach Ledebur in B. u. h. Ztg. 1879, S. 49; Arnold, Vergleichung d. Magnesiamischung- und Molybdänmethode in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1295; nach Haswell in Dingl. 237, 314. 2) Rose-Finkener's analyt. Chem. Bd. 2, S. 518. Post, chem. techn. Analyse 1881, Abth. 1, S. 207. Fresen. Ztschr. 1880, S. 444. 3) Veränderung der Molybdänflüssigkeit in Fresen. Ztschr. 15, 290; 16, 52. 4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 1638. Caldwell's Modification des Finkener'schen Verfahrens in B. u. h. Ztg. 1879, S. 66.

über Schwefelsäure und wägt, wo dann die Verbindung 3.794 Proc. Phosphorsäure oder 1.657 Proc. Phosphor enthält (S. 242). Es eignet sich dieses Verfahren besonders zur Bestimmung geringer Phosphorgehalte wegen bedeutend grösseren Gewichtes des gelben Niederschlages als desjenigen von der Fällung mit Magnesiasalz. Dagegen erfordern beide Methoden zu ihrer Ausführung mehrere Tage Zeit.

Korschelt's Verfahren.

Korschelt[1]) hat nun bei seiner Kaliummolybdatmethode die Zeitdauer einer Phosphorbestimmung auf 4—6 Stunden abgekürzt, allerdings auf Kosten der Genauigkeit, namentlich bei geringerem Phosphorgehalte, wo Differenzen von $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ des wirklichen Phosphorgehaltes vorkommen. Die besten Resultate erfolgen bei Phosphorgehalten zwischen 0.5—1.75 Proc.; 0.1 Proc. lassen sich nicht mehr nachweisen. Die Resultate fallen um so ungenauer aus, je grösser das Verhältniss des in der Lösung anwesenden Eisens zur Phosphorsäure ist. Man löst 1 g Eisen, wie bei der Siliciumbestimmung angegeben (S. 451), in Salpetersäure auf (sollte eine Bestimmung des Siliciumgehaltes die Anwendung einer grösseren Eisenmenge erfordern, so pipettirt man für die Phosphorbestimmung einen aliquoten Theil der Lösung ab), concentrirt, erwärmt die Lösung im Wasserbade auf 100° C., giesst dieselbe in 25 ccm der ebenfalls auf 100° C. gebrachten Molybdänflüssigkeit (welche dadurch erhalten wird, dass man 50 g käufliches molybdänsaures Kali in 150 ccm Wasser löst, hierzu eine Lösung von 12$^1/_2$ g Weinsteinsäure in 50 ccm Wasser fügt, die Mischung in 160 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. giesst, kocht und filtrirt). Man erhitzt das einen Niederschlag gebende zusammengebrachte Gemisch von Eisenlösung und Molybdänflüssigkeit etwa 20 Min. und bringt den gelben Niederschlag, nachdem man sich überzeugt hat, dass die klare Flüssigkeit über demselben keine Phosphorsäurereaction mehr giebt, auf ein zwischen zwei Uhrgläsern mit Klammer (Taf. VII, Fig. 150) bei 120° C. im Luftbade getrocknetes und mit denselben gewogenes Filter, wäscht zunächst mit salpetersäurehaltigem Wasser (2—2$^1/_2$ Volumproc. Säure) bis zur Entfernung alles Eisens aus und verdrängt alsdann die Salpetersäure 3 bis 4mal mit Alkohol. Nach abermaligem Trocknen zwischen den Uhrgläsern bei 120° C. während 20—25 Min. und nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man. Die Molybdänverbindung enthält 4.044 Proc. Phosphorsäure = 1.768 Proc. Phosphor.

In Eisenhohofenschlacken bestimmt Müller[2]) einen als Phosphorcalcium vorhandenen Phosphorgehalt in dem für die Schwefelbestimmung angewandten Apparate (Fig. 81, S. 449), leitet das entwickelte Gemisch von Schwefel- und Phosphorwasserstoff in die Röhre C, in welcher rauchende Salpetersäure zwischen die Glasperlen fliesst. Dabei entstehen Schwefel- und Phosphorsäure, die dann in gewöhnlicher Weise bestimmt werden.

1) Ztschr. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbfleisses, Berlin 1877, S. 267. B. u. h. Ztg. 1877, S. 175; 1878, S. 367; 1879, S. 49. 2) Dingl. 240, 384.

VIII. KOBALT.

Zweck der Kobaltproben.

178. Allgemeines. Die Kobaltproben bezwecken entweder die Bestimmung der aus Erzen, Speisen u. s. w. darstellbaren Menge von metallischem Kobalt oder von Kobaltoxydul, letzteres zur Blaufärbung von Glas, Porzellan u. s. w. angewandt, oder die Ermittelung der blau tingirenden Kraft (Dicke) und der Schönheit der Farbe durch Zusammenschmelzen kobaltoxydulhaltiger Erze und Producte mit verschiedenen Mengen von kieselsaurem Kali auf Smalte (Smalteproben, Proben auf Blaufarbenglas).

Kobalterze.

Die Kobalterze, welche meist Nickel und Eisen enthalten, zuweilen auch mit Wismuth-, Blei-, Kupfer- und Silbererzen einbrechen, kommen entweder in rohem oxydischem Zustande (Erdkobalt) oder unter dem Namen Zaffer, Safflor, Kobaltsafflor in den Handel, worunter man aufbereitete und durch Röstung, zuletzt mit Kohlenklein, von Arsen und Schwefel grossentheils befreite Erze begreift, aus welchen die Porzellan-, Fayence-, Glasfabrikanten u. s. w. reine Kobaltpräparate darstellen. Die Zaffer enthalten Kobaltoxydul (CoO) und Oxyd (Co_2O_3), arsensaures und arsenigsaures Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Eisenoxyd, Wismuthoxyd, Manganoxyd, Gangarten und Spuren von Schwefelsäure. Je nach ihrer Reinheit unterscheidet man ordinäre (OS), mittlere (MS) und feine Zaffer (FS und FFS). Zaffer ist wahrscheinlich aus Saphir entstanden. Zuweilen wird der Zaffer durch Sandzusatz verfälscht.

Ausser als Erze kommt das Kobalt als mehr oder weniger reines schwarzes Oxyd (z. B. von sächsischen Blaufarbenwerken als RKO, von Joachimsthaler Schmelzhütte u. s. w.) oder, z. B. aus Sachsen, als phosphorsaures Kobaltoxydulhydrat oder rothes Oxyd (PKO), arsensaures Oxydulhydrat (AKO) und kohlensaures Oxydhydrat (KOH) in den Handel. Die schwarzen Oxyde des Handels enthalten zuweilen nur 74—75 Proc. Kobaltoxydul, sonst Oxyde des Eisens, Nickels und Kupfers, Kalk, Natron, Kali, arsenige Säure, Kohlensäure, Kieselsäure u. s. w.

Auf den Blaufarbenwerken unterscheidet man gewöhnlich Kobalterze (Speiskobalt, Glanzkobalt) und Erdkobalte, letztere wieder in rothe (Kobaltblüthe), schwarze (Kobaltschwärze), braune und gelbe, welche hinsichtlich ihrer tingirenden Kraft einen verschiedenen Werth haben. Innige Gemenge von Kobaltschwärze mit Quarz (Hornkobalt), wie sie z. B. im Siegen'schen vorkommen, färben sich durch starkes Glühen blau.

1. Capitel.

Proben auf Kobaltoxydul.

179. Allgemeines. Zur Ermittelung von metallischem Kobalt oder der Menge Kobaltoxydul, welche ein Erz oder Product enthält (geröstete Erze, Zaffer, Erdkobalte) oder nach der Röstung liefern kann (rohe Erze, Speisen u. s. w.), wendet man entweder

Probirmethoden.

1) den bei Nickelproben S. 277 angegebenen nassen, maass- oder gewichtsanalytischen Weg an, oder man bestimmt

2) nach Plattner's Verfahren auf trockenem Wege, wie bei der Nickelprobe S. 265 angegeben, das metallische ·Kobalt und berechnet dasselbe auf Kobaltoxydul.

Kommt im Probirgute Schwefel vor (Kobaltglanz $CoS_2 + CoAs_2$ mit 35.5 Co; Kobaltarsenkies (Fe, Co) S_2 + (Fe, Co) As_2) mit 6.4 bis 18.6 Co; Kobaltkies (NiS, CoS, FeS) + (Ni_2S_3, Co_2S_3, Fe_2S_3) mit 14.6 —42.6 Ni und 11—40.7 Co; Kobaltvitriol CoO, $SO_3 + 7H_2O$ mit 20 Co; Zaffer; kobalthaltige Leche und Speisen u. s. w.), so bedarf es einer Röstung (S. 267), bei fehlendem Schwefelgehalte kann man gleich zum Arseniciren (S. 268) schreiten (schwarzer Erdkobalt (CoO, CuO), $2MnO_2 + 4H_2O$ (von Saalfeld mit 19.4 CoO = 15.4 Co) mit 20—40 CoO; brauner und gelber Erdkobalt, ein Gemenge wasserhaltiger arsensaurer Salze von Eisenoxyd, Kobaltoxydul und Kalk; Smalte, kobalthaltige Schlacken, auf nassem Wege ausgefälltes eisenhaltiges Kobaltoxyd u. s. w.), insofern auch diese Operation nicht überflüssig ist, wenn das Probirgut mehr Arsen enthält, als zur Bildung von Co_2As erforderlich (Speiskobalt $CoAs_2$ mit 15—28 Co (es kommen auch R_2As_3, RAs_3 und R_2As_5 vor mit mehreren Procenten bis 23 Proc. Co); Kobaltblüthe 3CoO, $As_2O_5 + 8H_2O$ mit 37.5 CoO = 29.5 Co; Kobaltbeschlag, ein Gemenge von Kobalt- und Arsenikblüthe mit 12.5—14.1 Co; manche Kobaltspeisen u. s. w.).

Die arsenicirte Substanz wird nöthigenfalls mit Zusatz von Eisenfeile (bei Mangel an Eisen) oder mit Eisendraht (bei Anwesenheit von Blei oder Wismuth) einem reducirenden und solvirenden Schmelzen auf einen Speisekönig unterworfen (S. 269), diesem durch Verschlacken mit Borax das Arseneisen entzogen (S. 271) und der Rückstand desarsenicirt, wo dann reines Co_2As zurückbleibt, insofern das Probirgut frei von Nickel und Kupfer ist. Sind diese vorhanden, so bestimmt man das Kobalt durch Verschlacken des Co_2As aus der Differenz (S. 273).

3) Geringe Kobaltmengen taxirt man wohl ungefähr mittelst einer colorimetrischen Probe, wie schon von Lampadius[1]) und Bodemann[2]) vorgeschlagen, nach Art der colorimetrischen Kupferprobe (S. 258) durch Vergleichung der von der Probesubstanz erhaltenen röthlich-braunen ammoniakalischen Kobaltlösungen mit Musterflüssigkeiten. Nickel und Kupfer verändern die Kobaltfärbung.

---

1) Erdm. J. f. pr. Chem. 12, 385. Lampad., Fortschr. 1839, S. 7. 2) Bodemann's Probirkunst 1845, S. 292.

2. Capitel.

Probe auf Blaufarbenglas (Smalteprobe).

Zusammensetzung u. Farbe.

180. Eigenschaften der Smalte. Blaufarbenglas oder Smalte (Schmalte)[1]) ist ein durch Zusammenschmelzen von Quarz, Potasche und vorbereiteten Kobalterzen erhaltenes gefärbtes, mehr oder weniger feingemahlenes Glas (kieselsaures Kali, wahrscheinlich durch $CoO.3SiO_2 + K_2O.3SiO_2$ gefärbt) von mehr oder weniger reiner himmelblauer Farbe, welche mit einem Stiche ins Grünliche gern gesehen wird, aber nicht mit einem solchen ins Röthliche oder Violette. Man wählt ein reines Kaliglas, weil ein Natron- und Kalkgehalt eine weniger schöne, röthliche oder violette Nuance giebt.

Manche Fabrikanten nehmen jedoch auch neben Potasche die billigere Soda.

Verhalten zu Wasser.

Wenngleich die Smaltesorten hoch silicirt sind (der Sauerstoff der Kieselsäure beträgt das 4—7fache von dem der Basen bei 65—72 Proc. SiO_2 auf 15—20 Proc. Alkali), so sind sie doch wegen Mangels an Kalk und Anwesenheit von Wasserglas im Wasser nicht unzersetzbar, und es entstehen bei dem unerlässlichen Schlämmen der zerkleinerten Smalte im Grossen von Wasser angegriffene halbaufgelöste Gläser von hellerer, mehr oder weniger ins Schmutziggrüne stechender Farbe (Eschel). Ein Gehalt von 0.75—1.25 Proc. Wasserglas ertheilt der Smalte für deren technische Verwendung sehr nützliche Eigenschaften, namentlich dass sie sich ballen lässt und längere Zeit im Wasser suspendirt bleibt. Bei höherem Wasserglasgehalte entsteht ein trübes unansehnliches Glas, welches wegen grösserer Löslichkeit in Wasser Gries und Knötchen bildet. Zu lange dem Einflusse des Wassers ausgesetzt, wird die Smalte sandig und verliert ihre hygroskopischen Eigenschaften infolge der Ausziehung des Wasserglases. Beim Schlämmen geht auch kohlensaures und arsensaures Kali in Lösung.

Erkennung guter Smalte.

Gute Smalte besteht aus gleich dicken und gleich dunkel gefärbten Körnchen, lässt sich wie feines Getreidemehl ballen, ohne sandig zu sein, enthält keine Knötchen oder Gries und ist frei von fremden Beimengungen (Gyps, Sand, Schwerspath, Ultramarin u. s. w.).

Einen Gehalt an Gries erkennt man beim Streichen der Smalte mit dem Finger über glattes Papier, die Gleichmässigkeit des Kornes durch eine Wasserprobe in der Weise, dass man einen Fingerhut voll Farbe in ein grosses Spitzglas thut, Wasser hinzugiesst und tüchtig umrührt, wo sich dann feineres Mehl langsamer zu Boden setzt, als gröberes Korn. Dabei lässt sich auch eine Verfälschung mit Schwerspath, Gyps, Ultramarin u. s. w. erkennen. Zur Auffindung einer solchen

1) Mayer, über Smaltefabrikation. Frankfurt 1820. Tomlinson, über Smaltegewinnung in den Blaufarbenwerken des Erzgebirges im pharmaceut. Journ. 101, 508. Schreiber, Vorrichtung zum Separiren von Escheln in Karsten's Archiv, 2 R. 14, 123. Robert, über Modum's Blaufarbenwerk in Karsten's Archiv, 1 R. 21, 207. Ludwig in Erdm. J. f. pr. Chem. 51, 129. Oudemans in Dingl. 192, 427. Polyt. Centralbl. 1869, S. 486. Arsengehalt verschiedener Smalten in Dingl. 192, 427. B. u. h. Ztg. 1851, S. 92. Muspratt's Chem. Bd. 3, S. 1952.

mit Ultramarin, Thon oder einem weissen Stoffe behandelt man eine Probe davon und von dem ähnlichsten Grundmuster (S. 460) in zwei Spitzgläsern mit schwacher Salzsäure, wodurch das Ultramarin zerstört wird, Smalte nicht. Spült man beide Proben mit gleichviel Wasser auf, so erkennt man an der Farbe die Art der Verfälschung.

Bezeichnung der Smalteproben.

Je nach der Farbenintensität (Dicke), auf welche besonders der Kobaltgehalt und die Kornfeinheit influiren, und der Lieblichkeit der Farbe unterscheidet man im Handel verschiedene Smaltesorten. Die grobkörnigeren sind tiefer schattirt, als die feinkörnigen, und es erscheinen im Allgemeinen die dunkleren Sorten reiner und schöner im Ton, als die aus unreineren Erzen dargestellten blasseren Muster, jedoch mit Ausnahme derjenigen feinkörnigen Sorten (Eschel), welche aus sattgefärbten Gläsern erhalten werden, die, obgleich blass an Farbe, doch an Klarheit und Reinheit des Stiches mit den besseren Farbensorten wetteifern.

Jedes Blaufarbenwerk hat durch Uebereinkommen eine bestimmte Reihe von verschiedenen Smalten als Grundmuster und, wenngleich wieder jede Fabrik ihre eigene Scala hat, so werden doch die verschiedenen Grundmuster nach derselben Ordnung, etwa wie folgt, bezeichnet:

a) Hinsichtlich des Kobaltgehaltes und des Kornes der Smalte: F C feine Couleur, F C B feine böhmische Couleur, F E feine Eschel, M C mittelfeine Couleur, M C B mittelfeine böhmische Couleur, M E mittelfeine Eschel, O C ordinaire Couleur, O C B ordinaire böhmische Couleur, O E ordinaire Eschel. — Die Buchstaben F, M und O beziehen sich auf den Kobaltgehalt, C, C B und E auf das Korn der Smalte; kobaltreichere als F bezeichnet man mit mehreren F, z. B. F F F F F C, und zur Unterscheidung der kobaltärmeren Sorten, als O C, schreibt man Zahlen als Exponenten hinter dieses Zeichen, z. B. $O\,C_2$, $O\,E_4$ u. s. w., um anzudeuten, dass die Smalte $^1/_2$ oder $^1/_4$ des Kobaltgehaltes von O C oder O E hat.

b) Hinsichtlich der Gröbe und Form des Kornes: Streublau, Streusand, die gröbste Sorte von ungleichachsigem, spiessigem Korne von 1.8—4 mm Durchm., splittrigen Bruchflächen, scharfen Ecken und Kanten; H (hoch) scharfeckige, splittrige, jedoch schon mehr gleichachsige Stückchen von $2^1/_2$—$^3/_4$ mm Dicke; B (böhmisch) scharfeckige Körner von 0.5—1 mm Durchm., C f (Couleur fondamentale, Grundmuster) von polyedrischem, stumpfkantigem Korne von 0.66—0.5 mm, ja nur bis 0.08 mm Durchm.; E (Eschel), die feinkörnigsten Smalten mit rundlichem Korne, und zwar haben die dunkleren, aus tiefer gefärbten Gläsern erhaltenen ein Korn von 0.166—0.71 und die blasseren ein Korn von 0.033—0.02 mm Stärke. Ein Korn einer H-Sorte enthält 6—7 C f und bis 150 E-Körner. Der Inhalt des ersten Schlämmfasses (Streublau) beim Waschen der Smalte im Grossen wird nochmals gemahlen und geschlämmt oder geht ins Schmelzen zurück; der Absatz aus dem zweiten und dritten Fasse liefert die verkäufliche Smalte, deren dunkelste Sorten Königsblau, Azurblau genannt werden. Das vierte Fass liefert die verkäuflichen Eschel, die dann folgenden Sümpfe den Sumpfeschel, welcher wieder zur Beschickung kommt. Halbproducte (z. B. Randglas) werden entweder zu violetten Gläsern

gemahlen oder gehen, wenn sie trüb und von Nickeloxydul zu violett gefärbt sind, ins Schmelzen zurück.

Farben-intensität.

Die Intensität (Dicke) der Farbe hängt hauptsächlich von dem Kobaltoxydulgehalte (8—18 Proc.) und der Feinheit des Kornes ab, indem, wie bemerkt, grobkörnige Sorten tiefer schattirt sind, als feinkörnige. 1 Thl. Kobaltoxydul färbt noch 250 Thle. Glas deutlich bläulich. Die dunkleren Gläser besitzen ein stärkeres lichtbrechendes Vermögen und ein grösseres specifisches Gewicht (2.860—2.602), welches durch einen Bleioxydgehalt noch erhöht werden kann.

Farben-schönheit.

Auf die Schönheit der Farbe, an schwachgefärbten Gläsern am besten zu erkennen, ist besonders die Anwesenheit gewisser Metalloxyde von Einfluss. Nickeloxyd, am schädlichsten, färbt, in grösserer Menge vorhanden, das Smalteglas in der Hitze violett, unter der Abkühlung bräunlich; geringe Mengen bringen einen ungern gesehenen röthlichen Stich hervor; Eisenoxydul färbt bouteillengrün, Eisenoxyd, und ähnlich wirken Blei- und Wismuthoxyd, in der Hitze gelb und erst bei einem grösseren Eisenoxydgehalte auch unter der Abkühlung; Manganoxydul ist nicht schädlich, wohl aber das violette Farben hervorbringende Manganoxyd; Kupferoxyd färbt in grösserer Menge grün, Kupferoxydul roth; erdige Stoffe vermindern, ohne Einwirkung auf die Farbe, die Intensität derselben. Danach wirken am schädlichsten: Nickeloxyd, Eisenoxydul, Kupfer- und Manganoxyd. Nach Liebig[1] heben Mangan- und Eisenoxydul ihre färbende Kraft auf.

Von wesentlichem Einflusse auf die Bildung solcher fremden Oxyde, also auf die Schönheit der Farbe ist der Grad der Röstung, welcher die meist schwefelhaltigen oder arsenikalischen Erze unterworfen werden müssen. Dabei oxydiren sich die mit dem Kobalte vorkommenden fremden Metalle entweder gleichzeitig, gehen als Oxyde mit ins Smalteglas und verderben dessen Farbe, oder sie bleiben bei schwächerer Röstung an Schwefel und Arsen gebunden zurück und scheiden sich beim Schmelzen auf Blaufarbenglas als Speise aus, während das Kobaltoxyd von dem Kalisilicat aufgelöst wird. Beim Rösten der Kobalterze oxydiren sich Kobalt und auch ein Theil Eisen und Wismuth früher, als Nickel und Kupfer. Man darf deshalb nickel- und kupferhaltige Erze nicht zu stark rösten, während davon freie eisenhaltige Erze todtgeröstet werden müssen, weil dann das gebildete Eisenoxyd wenig färbt. Es muss stets danach getrachtet werden, das Nickel in der Speise abzuscheiden, und dies geschieht bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge Arsen und bei unvollständiger Röstung, wo dann die leichtoxydablen Metalle (Kobalt, Eisen) durch den Sauerstoff der leichter reducirbaren (Nickel, Silber, Kupfer) oxydirt und letztere als Speise abgeschieden werden. Bei zu schwacher Röstung fällt die Speise kobalthaltig aus, was immer ein Zeichen für die Abwesenheit von Nickeloxydul in der Smalte ist, indem sich Arsenkobalt und Nickeloxydul in Arsennickel und Kobaltoxydul umsetzen. Manche Erze bedürfen gar keiner Röstung (Erdkobalte, phosphorsaures Kobaltoxydul u. s. w.).

---

1) Polyt. Centralbl. 1857, S. 580.

Bei einem Eisenoxydulgehalte giebt man beim Smalteschmelzen zweckmässig einen Zusatz von arseniger Säure, welche das Oxydul in Oxyd überführt, z. B. bei manchen Erdkobalten, während in anderen Fällen ein Zusatz von metallischem Arsen nützlich sein kann, welcher schädlich färbende Oxyde zu Metallen reducirt und diese als Arsenmetalle in die Speise führt.

Zweck der Smalteproben.

Die dokimastische Smalteprobe bezweckt demnach, entweder zu ermitteln, welche tingirende Kraft das Probirgut hat und welcher Röstgrad demselben behufs Erzielung einer reinen Farbe zu geben, oder wieviel von dem bereits näher gekannten Probirgute für sich oder in Gattirung mit anderen Kobalterzen zu nehmen ist, um eine bestimmte Farbennuance hervorzubringen.

Rösten.

181. Probirverfahren. Man wägt je nach dem ungefähren Kobaltgehalte des Erzes 1.25—5 g (25—100 Pfd.) zu verschiedenen Malen ab, lässt eine Probe ungeröstet, setzt die übrigen in den Muffelofen ein und röstet sie verschieden lang, z. B. die eine Probe immer 10—15 Min. länger, als die andere, und die letzte Probe ganz todt, wobei man sich die Röstzeit merkt. Auf sächsischen Werken unterscheidet man folgende Grade des Röstens: ein Rösten mit starkem Rauche und Geruche, wo man die Röstung unterbricht, wenn sich viel Rauch von arseniger Säure zeigt; ein Rösten ohne Rauch (bis zum Aufhören desselben) und ein Todtrösten mit Kohle.

Aus jeder Röstpost werden nun 2 Proben gemacht, eine mit mehr Flüssen auf den Farbenton (Lieblichkeit) und eine mit mehr Oxyden auf die Intensität der Smalte (Dicke).

Farbenton.

1) Probe auf den Farbenton. Man beschickt jede Probe mit dem 3fachen ihres Gewichtes gebrannten, sehr feingeriebenen, eisen- und manganfreien Quarze und so viel gereinigter Potasche, als die Hälfte von Erz und Quarz ausmacht, thut das Gemenge in einen aus eisen- und manganfreiem Thone hergestellten Tiegel (Taf. VI, Fig. 93) und schmilzt dasselbe in der gelbrothglühenden Muffel während etwa 4 Stunden zu einem homogenen Glase. Sodann nimmt man den Tiegel aus dem Ofen, zwickt mit einer Zange flüssiges Glas heraus, kühlt dasselbe an der Luft oder besser in Wasser ab, zerstösst die trockene Masse in einem blanken Stahlmörser (sie darf, um eckige Theilchen zu erhalten, nicht zerrieben werden, weil sie sonst leicht schmutzig erscheint), siebt das Feine vom Groben auf Papier ab und sieht zu, bei welchem Röstgrade der Proben die lieblichste Farbe erfolgt ohne Rücksicht auf die Intensität.

Das auf das Papier lose aufgebrachte Pulver muss noch eckig sein, weil es im feingeriebenen Zustande, wie bemerkt, meist schmutzig aussieht.

Farbenintensität.

2) Probe auf Farbenintensität. Das Röstgut wird mit verschiedenen Mengen Quarz und Potasche zusammengeschmolzen, und zwar macht man z. B. auf sächsischen Werken 1, 2, 4, 6 u. s. w. sandige Proben, d. h. man nimmt auf 1 Thl. Erz das 1—16fache Sand und die Hälfte von beiden Potasche (auch wohl auf 1 Thl. Erz 1 Thl. Potasche und 1, 2, 3, 4mal Sand). Für 1- und 2sandige Proben wägt man gewöhnlich 2.5 g (50 Pfd.), für mehrsandige nur 1.25 g (25 Pfd.) Röstgut ab, weil sonst der Tiegel die Masse nicht fasst. Je mehr Sand

man nehmen muss, um eine gewisse Farbenintensität hervorzubringen, um so werthvoller ist das Erz. Bei zu reichlichem Sandzusatze wird die Auflösung erschwert oder verhindert und ein ungleichartiges Glas erhalten; durch zu grossen Kaligehalt wird die Farbe schmierig und die Eschelbildung begünstigt.

Im Siegen'schen beschickte man Kobaltglanz, dessen Kobaltgehalt ermittelt ist, z. B. in folgenden Verhältnissen mit Sand:

100	Thle. Quarz	mit	20	Thln. Probirgut	=	1.5	met.	Kobalt,
100	" "	"	40	" "	=	3	"	"
100	" "	"	50	" "	=	3.6	"	"
100	" "	"	70	" "	=	5	"	"
100	" "	"	100	" "	=	7.3	"	"
100	" "	"	200	" "	=	14.6	"	"

Auf Blaufarbenwerken schmilzt man die Proben auch wohl auf einem Thonziegel im Blaufarbenofen.

Vergleichung der Farbe mit Mustern.

Gewöhnlich liegen Farbenmuster (Grundmuster) von bestimmter Intensität vor, welche nachgeahmt werden sollen und mit welchen man also die bei den Probeschmelzungen erhaltenen Gläser zu vergleichen hat. Dies geschieht auf die Weise, dass man, was eine erfahrene Hand und ein geübtes Auge erfordert, dem Probegute durch Zerstossen und Sieben oder durch Schlämmen (Blaufarbenverwaschen) gleiche Feinheit des Kornes mit der Musterprobe giebt, da, wie bereits bemerkt, die Intensität der Farbe mit dem Feinerwerden abnimmt. Da auch feuchte Smalte dunkler erscheint, als trockene, so ertheilt man Muster und Probe in dieser Beziehung dadurch gleiche Zustände, dass man sie, vorher völlig trocken, 6—8 Stunden an einem etwas feuchten Orte stehen lässt. Man drückt dann von dem Muster etwas mit einem Messer auf einem Brette eben und hierauf eine etwa erbsengrosse Probenmenge in die ebene Fläche ein (das aufs Muster legen), wo dann ein geübtes Auge in einem hellen, nicht direct vom Sonnenlichte beschienenen Zimmer im reflectirten Lichte erkennt, ob die Probe mit dem Muster an Farbe, Ton und Korn übereinstimmt oder nicht. Im ersteren Falle wird zur Controle etwas vom Grundmuster in die Probe eingedrückt und das Korn mit der Loupe beobachtet, wo dann dasselbe Verhalten eintreten muss.

Zeigen sich die Proben gegen das Muster zu licht, so ist die Probe mit einer geringeren Potaschen- und Quarzmenge zu wiederholen, wenn zu dunkel, mit einer grösseren Menge davon.

Man trifft selten ein Farbenmuster ganz genau und muss sich dann durch Versetzen der Waare mit helleren oder dunkleren Sorten gleicher Korngrösse helfen, so dass manche Fabriken an 60—80 verschiedene Muster haben.

Zuweilen scheidet sich beim Smalteglasschmelzen eine Speise (S. 458) ab, deren Gehalt an Nickel, Kupfer, Silber, Wismuth u. s. w. bei der Werthbestimmung des Erzes mit in Rücksicht zu ziehen ist.

Das Ergebniss der Probe im Kleinen lässt nicht immer gleich den richtigen Weg im Grossen finden, indem namentlich die Röstung grösserer Massen Abweichungen herbeiführt.

Von einer sonstigen Untersuchung der Smalte war bereits S. 456 die Rede.

IX. ZINK.

182. Allgemeines. Zur genauen Bestimmung des Zinkgehaltes in Erzen (Zinkspath ZnO, CO_2 mit 52 Zn, Kieselzinkerz $2ZnO, SiO_2 + 3H_2O$ mit 53.7 Zn, Willemit $2ZnO, SiO_2$ mit 58.1 Zn, Zinkblüthe $3ZnO, CO_2 + 2H_2O$ mit 57.1 Zn, Rothzinkerz ZnO mit 80.2 Zn, Zinkblende ZnS mit 66.9 Zn) und Producten (zinkischer Ofenbruch und Flugstaub, Legirungen u. s. w.) empfiehlt sich der trockene Weg nicht, und die danach erhaltenen Resultate werden um so ungenauer, je ärmer an Zink und je reicher an anderen flüchtigen Metallen das Probirgut ist. Dagegen geben einfache Methoden auf nassem Wege, sowohl auf maass-, als gewichtsanalytischem, zufriedenstellende Resultate.

Probirmethoden.

---

1. Capitel.

Trockene Proben.

183. Allgemeines. Man ahmt entweder den Zinkgewinnungsprocess im Grossen nach (Destillationsprobe) oder reducirt und verflüchtigt das Zink und bestimmt seinen Gehalt aus der Differenz (Berthier's indirecte Zinkprobe).

Probirmethoden.

Ersteres Verfahren giebt ganz unzuverlässige Resultate und wird wohl nur dann gewählt, wenn man zugleich Kenntniss von den Eigenschaften des aus dem vorliegenden Erze u. s. w. zu gewinnenden Zinkes sich verschaffen will. Die indirecte Probe giebt bei nicht zu armen, von anderen flüchtigen Metallen freien Substanzen, annähernd richtige Resultate; sicherer bleibt aber immer der nasse Weg.

Die Tauglichkeit eines Zinkerzes zur Messingbereitung (Messingprobe) prüfte man früher wohl auf die Weise, dass man 10 Ctr. Erz calcinirte oder völlig abröstete, mehrere Proben davon in verschiedenen Verhältnissen mit Kupferfeile versetzte, z. B. 3 bis 12 Quentchen à 3.65 g, 2 Quentchen Kohlenstaub hinzufügte und in Probirtuten in einem Windofen $^1/_2$ St. lang starke Rothglühhitze (Cementirhitze), dann $^1/_2$ St. lang Schmelzhitze gab. Das erhaltene Korn wurde rücksichtlich seiner Farbe und Dehnbarkeit geprüft.

184. Destillationsprobe. Diese Probe beruht auf der bei starker Gelbrothglühhitze oder angehender Weissgluth stattfindenden Reduction des Zinkoxydes und Condensation des verflüchtigten Zinkes, indem dessen Sieden nach Deville und Troost bei 1040°, nach Thum bei 1000°, nach Komorek bei 1050° und nach Becquerell bei 891° C. stattfindet. Da die zur Reduction des Oxydes erforderliche Temperatur (etwa 1100°) über dem Siedepunkte des metallischen Zinkes liegt, so

Theorie der Probe.

lässt sich letzteres nicht ausschmelzen (Schmelzpunkt bei 412°, nach Thum bei 400° C.), sondern nur durch Destillation gewinnen. Infolge der Eigenschaft des flüchtig gewordenen Zinkes, sich bei Gegenwart sauerstoffabgebender Agentien (Luft, Kohlensäure, Wasserdampf) sofort zu oxydiren, entsteht neben metallischem Zinke immer ein mehr oder weniger grosser Theil Zinkoxyd, da sich die Bildung von Kohlensäure bei der erforderlichen Reduction des Zinkoxydes durch Kohle nicht umgehen lässt. Um die Bildung des Zinkoxydes möglichst zu beschränken, werden Kohlensäure und Wasser enthaltende Substanzen (Zinkspath, Kieselzinkerz, Zinkblüthe) vor der Reduction calcinirt und dann bei der Destillation die Zinkdämpfe in einem kleinen, wenig Luft haltenden Raume möglichst rasch durch Abkühlung condensirt. Zinkblende bedarf vorher einer möglichst vollständigen Abröstung. Das Calciniren geschieht in einem leichtbedeckten Tiegel unter der Muffel oder im Windofen, das Rösten der Blende, da man grössere Mengen Probirgut anwenden muss, auf einem Eisenbleche, wie bei der Plattner'schen Goldprobe (S. 361), oder direct auf dem Muffelblatte.

Probirverfahren.

400—500 g zerkleinertes Probirgut werden — nöthigenfalls calcinirt oder geröstet — mit 15—20 Proc. Kohlenpulver gemengt, bei Kieselgalmei zur Bindung der Kieselsäure ein $^3/_4$ bis gleiches Gewicht, bei Anwesenheit kieseliger Gangarten ausserdem $^1/_4$—$^1/_2$ des Erzgewichtes Potasche oder calcinirte Soda hinzugefügt, das Gemenge in eine thönerne hessische Retorte oder in eine an einem Ende verschlossene Thonröhre gethan und das Gefäss in einen scharf ziehenden Windofen (S. 68) oder eine Probiresse (S. 74) so eingelegt, dass der Retortenhals oder das freie Röhrenende etwa 10 cm ins Freie ragt. Dieses wird zur Aufnahme des überdestillirten Zinkes entweder mit einer Tute von Eisenblech umgeben oder mittelst eines Korkes oder Lutums mit einer entsprechend weiten, etwa 30 cm langen Glasröhre versehen, durch welche die Gasarten entweichen, während das Zink im Gemenge mit Oxyd sich meist in dem Retortenhalse, weniger in der Glasröhre absetzt. Ein Theil desselben wird aber stets in Dampfgestalt von den Gasen mit fortgerissen und verbrennt mit grüner Flamme, wenn man dieselben am Röhrenende ansteckt. Wenn die Flamme nachlässt, muss mittelst eines Eisendrahtes Glasröhre und Retortenhals aufgestockelt werden. Auch findet sich im Glasrohre feinzertheiltes metallisches Zink (Zinkstaub), durch Verdichtung von Zinkdämpfen in niedriger Temperatur entstanden.

Nach mehrstündiger, bis zur Weissgluth steigender Hitze nimmt man die Retorte oder Röhre aus dem Feuer, lässt sie erkalten, legt sie so auf die Seite, dass sich beim Zerschlagen die Kuppel der Retorte mit dem daran haftenden Sublimate abtrennt und letzteres nicht zwischen den Rückstand fällt. Man sammelt dann alles metallische Zink, wägt dasselbe und schmilzt es, wenn man sich von seiner Qualität überzeugen will, bei nicht zu hoher Temperatur unter einer Decke von schwarzem Flusse in einem Tiegel zusammen.

Der an den grösseren Zinkstücken oder an der Retortenwand lose haftende Zinkstaub (feinzertheiltes metallisches Zink), sowie Zinkoxyd werden mit der Fahne einer Feder zusammengefegt und gemeinschaftlich mit den Thonscherben, an welchen noch zinkische Theile fest haften,

in einer Porzellanschale mit reiner verdünnter Salpetersäure digerirt, auch das Glasrohr mit der Säure nachgespült, die entstandene Lösung, nachdem die Thonscherben herausgenommen, filtrirt, das Filtrat zur Trockne gedampft und die trockene Masse in einem Tiegel bei allmählich bis zur Rothgluth steigender Temperatur unter der Muffel geglüht, wo dann Zinkoxyd zurückbleibt, aus dessen Gewicht das noch übrige Zink durch Rechnung gefunden wird. 100 Zinkoxyd enthalten 80.26 Zink.

Die Resultate dieser Probe werden um so unzuverlässiger, je zinkärmer das Probirgut und je reicher dasselbe an anderen flüchtigen Metallen (Cadmium, Blei, Antimon, Arsen u. s. w.).

Auf Oberschlesischen Hütten hat man den Zinkgehalt der zur Anlieferung kommenden Erze in einem Probeschmelzofen von ähnlicher Einrichtung, wie die Zinkdestilliröfen, ermittelt.

185. Berthier's indirecte Zinkprobe.[1] Man ermittelt die fixen Bestandtheile im Probirgute und in den Zuschlägen, verflüchtigt das Zink und findet dann aus der Differenz den Gehalt an Zink oder Zinkoxyd. Andere flüchtige Metalle beeinträchtigen das Proberesultat.

Theorie.

Je nachdem man es mit oxydischen oder geschwefelten Substanzen zu thun hat, erleidet das Verfahren einige Modificationen.

Untersuch. von Galmei.

1) Probe für oxydische Substanzen. 2 g gepulvertes und bei 100 ° C. getrocknetes Erz (Galmei) werden zur Entfernung von flüchtigen Substanzen (Kohlensäure, Wasser) in einem bedeckten tarirten Porzellantiegel geglüht, der fixe Rückstand gewogen, zur Oxydation von Eisen- und Manganoxydul mit einigen Tropfen Salpetersäure bei unbedecktem Tiegel etwa $^1/_2$ St. nochmals erhitzt und abermals gewogen. Man mengt denselben mit Kienruss, thut das Gemenge in einen mit Kienruss ausgekleideten feuerfesten Ansiedescherben (Taf. VI, Fig. 75—78), bedeckt das Gemenge mit Kienruss (Menge und Aschengehalt des Kienrusses müssen bekannt sein), versieht den Scherben mit einem lutirten Deckel, welcher ein kleines Loch zum Entweichen der Zinkdämpfe und der Gase hat und setzt denselben etwa $^5/_4$ Stunden der stärksten Muffelofenhitze aus, wobei das Zinkoxyd reducirt wird. Kieselgalmei wird unter Hinterlassung eines Kieselskelettes oder bei Anwesenheit von Kalk unter Bildung einer Kalkschlacke völlig zerlegt.

Nachdem der Scherben erkaltet, wird sein Inhalt zur Verbrennung des noch rückständigen Kohlenstoffes, so wie zur Umwandlung von Eisen- und Manganoxydul in Oxyde geglüht, zu letzterem Zwecke auch wohl das Erhitzen mit einigen Tropfen Salpetersäure im Porzellantiegel vorgenommen. Man wägt den Rückstand, zieht davon das Gewicht der in dem angewandten Kienrusse enthaltenen Asche ab, die erhaltene Differenz dann wieder von dem Gewichte des ursprünglich genommenen geglühten Probirgutes und erhält so den Gehalt an Zinkoxyd in 2 g rohem Probirgute, wovon $^4/_5$ metallisches Zink sind.

Bei einem Blei- und Cadmiumgehalte erfolgt zu viel Zink.

Untersuch. von geröst. Blende.

Soll Zinkblende diesem Verfahren unterworfen werden, so muss man sie vorher vollständig abrösten. Ein Rückhalt an Schwefel wird

1) Berthier, met. analyt. Chem., deutsch v. Kersten, 1836, II, 530. B. u. h. Ztg. 1862, S. 220; 1864, S. 56.

im Röstgute angezeigt und kann ungefähr taxirt werden, wenn man ein bestimmtes Volumen, z. B. 1 Löffel voll gerösteter, sehr fein geriebener Blende in einer Proberöhre mit einigen Stückchen schwefelfreien Galmeizinkes versetzt, etwa 5 ccm Salzsäure, mit gleicher Menge Wasser verdünnt, hinzufügt, die Proberöhre mit einem feuchten Bleipapiere bedeckt und über einer Spirituslampe erhitzt. Je mehr Schwefelwasserstoff sich entwickelt, um so dunkler wird das Papier. Nach der Intensität der Färbung lässt sich nun der Schwefelrückhalt in einer gerösteten Blende bis auf $^1/_4$ Proc. taxiren, wenn man bei Anwendung von Blenden mit gekanntem Schwefelgehalte gewisse Färbungen des Papiers hervorgebracht hat. In geschmolzenes chlorsaures Kali gestreutes Röstgut sprüht Funken bei einem Schwefelgehalte über 0.5 Proc.

Um den Gehalt an Schwefelsäure, als schwefelsaures Zinkoxyd im Röstgute vorhanden, zu ermitteln, laugt man dasselbe mit verdünnter Salzsäure aus und fällt die Schwefelsäure mit titrirter Chlorbariumlösung (§ 232).

Zur Bestimmung eines geringen Bleigehaltes in gerösteter Blende behandelt man dieselbe mit Salpeter- und Schwefelsäure, filtrirt, zieht aus der Masse auf dem Filter das Bleisulfat durch weinsaures Ammoniak aus, fügt etwas Essigsäure, dann doppeltchromsaures Kali hinzu und bestimmt das Blei als chromsaures Salz.

Probe für Zinkblende.

2) Probe für geschwefelte Substanzen. 1 Probirctr. (5 g) feingeriebene getrocknete Zinkblende wird in einem bedeckten Porzellantiegel oder in einem bedeckten Bleischerben (Taf. VI, Fig. 93) $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang zur Entfernung flüchtiger Bestandtheile (überschüssigen Schwefels und Arsens u. s. w.) in niedriger Temperatur unter der Muffel wiederholt geglüht, bis zwei Wägungen übereinstimmen. Kohlensaure Salze sind hinderlich, weil die Kohlensäure bei der bezeichneten Temperatur nur theilweise weggeht. Der nach langsamem Erkalten gewogene Rückstand, welcher beim Zusammensintern aufgerieben werden muss, wird mit 60 Pfd. (3 g) rostfreier Stabeisenfeile und 50 Pfd. (2.5 g) gaarer grauer Eisenhohofenschlacke aus Holzkohlenöfen gemengt, das Gemenge in eine mit Kohle ausgefütterte Eisentute (Taf. VI, Fig. 84) gethan, mit noch 50 Pfd. (2.5 g) Hohofenschlacke bedeckt, der Raum darüber mit Kohlenstaub ausgefüllt und der Tiegel mit einem lutirten Deckel versehen, welcher an einer Stelle durch eine gelassene Oeffnung den Zinkdämpfen den Austritt gestattet. Man setzt den Tiegel einer $^3/_4$—1stündigen Weissglühhitze im Windofen oder Gebläseofen aus und erhält nach dessen Erkalten einen aus Schwefeleisen mit dem überschüssig zugesetzten Eisen bestehenden König und darüber eine wohlgeflossene Schlacke. Hat man zu viel Eisen genommen, so kann dieses sich kohlen und der König wird zu schwer. Zieht man nun das Gewicht von König und Schlacke von dem der angewandten fixen Bestandtheile des Probirgutes (geröstetes Erz, Hohofenschlacke und Eisenfeile) ab, so erhält man die Menge von weggerauchtem Zinke.

Ein Gehalt des Probirgutes an Blei, Cadmium, Arsen, Antimon und an kohlensauren Salzen beeinträchtigt das Resultat. Einen Bleigehalt kann man bei der Zinkbestimmung in Abrechnung bringen, nachdem derselbe durch die Schwefelsäureprobe (S. 190) oder

wie oben vorher bestimmt. Beträgt derselbe über 10 Proc., so ist das Erz als Zinkerz kaum noch zu verarbeiten. Selbst bei der reinsten Blende erhält man durch obige Probe mehrere Procent Zink zu viel. Wie Versuche in Freiberg ergeben haben, erfolgt ein dem auf analytischem Wege sich näherndes Resultat, wenn man von der indirect gefundenen Zinkmenge die Zahl 5 + dem Bleigehalte des Erzes abzieht.

Um die erdigen Bestandtheile im Erze zu finden, braucht man nur die Schlacke ohne das Schwefeleisen allein zu wägen und das Gewicht der zugesetzten Eisenhohofenschlacke abzuziehen. War die Gangart Kalk, so lässt sich die dazu gehörige Menge Kohlensäure berechnen, welche von dem Zinkverluste noch in Abzug zu bringen ist, da sie bei dem Glühen des Erzes nur wenig ausgetrieben wurde.

---

2. Capitel.

Nasse Proben.

186. Allgemeines. Zur dokimastischen Bestimmung des Zinkes auf nassem Wege[1]) bedient man sich häufig volumetrischer Proben, besitzt jedoch auch eine nicht sehr umständliche gewichtsanalytische Methode (Oxydprobe) und kann bei gewissen Erzen den Zinkgehalt indirect, aus dem Verluste, annähernd bestimmen. Fresenius[2]) hat ein Verfahren zur Werthbestimmung des Zinkstaubes angegeben, basirt auf die Menge Wasserstoff, welchen das darin enthaltene metallische Zink mit Salzsäure giebt. Wagner fand in Zinkstaub 0.011—0.12 Proc. S.

Probirmethoden.

187. Gewichtsanalytische Methoden.[3]) Man bestimmt das Zink entweder im oxydischen, geschwefelten oder metallischen Zustande.

Methoden.

1) Oxydprobe. Man löst bei dieser nicht sehr genauen Probe 1 g Erz in Königswasser, fügt Ammoniak und kohlensaures Ammoniak in starkem Ueberschusse hinzu, um alles gefällte Zink (nebst Kupfer) zu lösen, filtrirt, löst den entstandenen, Eisen, Blei u. s. w. enthaltenden Niederschlag zur Ausziehung eines Zinkrückhaltes nochmals in Salzsäure und fällt wieder mit überschüssigem Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, filtrirt, vereinigt die beiden Filtrate, schlägt aus dem Filtrate durch Schwefelnatrium das Zink nebst etwa vorhandenem Kupfer als Schwefelmetalle nieder, filtrirt, löst durch verdünnte Salzsäure Schwefelzink vom Schwefelkupfer weg, wäscht letzteres aus, fällt aus der Lösung durch kohlensaures Natron in Siedehitze kohlensaures Zinkoxyd und führt dieses nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in Zinkoxyd über, aus dessen Gewicht der Zinkgehalt berechnet wird. Von der Bestimmung eines Bleigehaltes in der Blende war bereits (S. 196) die Rede. Cadmium fällt man aus der Zinklösung durch Zink aus, löst das pulverförmige Metall in Säure und präcipitirt

Verfahren.

---

1) B. u. h. Ztg. 1876, S. 148, 173 (Laur). 2) Fresen. Ztschr. 17, 465. Dess. quantitative Analyse. 6. Aufl. 2, 376. Dingl. 230, 329. Fresen. Ztschr. 20, 496 (Wagner). 3) Fresenius, quantitative Analyse. 6. Aufl. 2, 359.

durch Schwefelwasserstoffgas gelbes Schwefelcadmium (S. 451). Classen[1]) trennt das Zink vom Eisen durch neutrales oxalsaures Kali und führt das oxalsaure Zink durch Glühen bei Luftzutritt in Zinkoxyd über.

Verfahren. 2) Sulfürprobe.[2]) Bei dieser sehr genauen Probe löst man nach Hampe 1 g der feingepulverten, bei 100° getrockneten Substanz in einem langhalsigen Kolben in Salpetersäure (nicht Salzsäure, weil sich sonst im Wasserstoffstrome sich verflüchtigendes Chlorzink bildet), kocht die salpetrige Säure vollständig weg, dampft die Flüssigkeit fast bis zur Trockne ein, setzt 30 ccm Salpetersäure und etwa 200 ccm Wasser hinzu (nach Francken 60 ccm Salpetersäure von 1.218 spec. Gew. und 300 ccm Wasser), fällt, ohne zu filtriren, mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht den Rückstand auf dem Filter aus, stellt einen Lösekolben unter den Trichter, behandelt den Filterinhalt mit heisser, nicht zu concentrirter Salpetersäure, stösst das Filter durch, spritzt das Ungelöste in den Kolben, wäscht das Filter aus, engt die Flüssigkeit fast bis zur Trockne ein, setzt Wasser und 30 ccm Salpetersäure zu (nach Francken 60 ccm Salpetersäure und 300 ccm Wasser), fällt abermals mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, fügt das Filtrat zur Hauptflüssigkeit, kocht das zinkhaltige Gesammtfiltrat in einem langhalsigen Kolben behufs Entfernung des Schwefelwasserstoffes bis fast zur Trockne ein, oxydirt dabei durch chlorsaures Kali das Eisenoxydul höher, übersättigt mit reinem Ammoniak (Francken giesst die Lösung tropfenweise unter Umrühren ins Ammoniak, um das öftere Wiederauflösen des Niederschlages zu ersparen), filtrirt den Eisenniederschlag ab, wäscht denselben aus, löst ihn nochmals in mässig starker Salpetersäure, fällt abermals mit Ammoniak zur Ausziehung eines Zinkrückhaltes, filtrirt durch dasselbe Filter, wiederholt Auflösen des Eisenniederschlages und Fällen noch 1—2 mal, säuert das gemeinschaftliche Filtrat mit Essigsäure an, verdünnt auf mindestens 2 l (nach Francken auf 5 l), leitet (bei Abwesenheit von Kobalt und Nickel) Schwefelwasserstoff ein (S. 284), lässt 24 St. stehen, giesst die klare Flüssigkeit auf ein Filter, zuletzt das Schwefelzink, spült das Glas mit Schwefelwasserstoffwasser aus, wäscht den Niederschlag mit solchem Wasser, mit etwas essigsaurem Ammoniak versetzt, aus, übersättigt das Filtrat vom Schwefelzink mit Ammoniak, lässt in einem bedeckten Glase mindestens 24 St. stehen, wobei sich noch etwas Schwefelzink abscheiden kann, trocknet das Filter, reibt vorsichtig, ohne jede Luftströmung, das Schwefelzink möglichst davon ab, verbrennt das Filter, erhitzt das Schwefelzink nebst Filterasche mit etwas destillirtem Schwefel im Rose'schen Tiegel (Fig. 6, S. 41) bis zur Frittung, dann im Wasserstoffstrome, bis zwei Wägungen übereinstimmen. Das erfolgende Schwefelzink enthält 66.99 Proc. Zink. Ein Gehalt an Schwefelcadmium verflüchtigt sich und setzt sich innen am Deckel an.

Zinktrennung. Alexandrowicz und Francken haben die näheren Umstände ermittelt, unter denen sich das Zink am vollständigsten von anderen Metallen trennen lässt. Damit bei der Trennung von der Kupfergruppe (Cu, Pb, Cd, As, Sb etc.) durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung Zink nicht mitgefällt wird, bedarf es eines gewissen Grades

1) Fresen. Ztschr. 16, 471; 18, 190, 381, 397. 2) Preuss. Ztschr. 25, 266 (Hampe). B. u. h. Ztg. 1880, S. 282 (Alexandrowicz und Francken).

der Acidität, welcher je nach der Natur der freien und gebundenen Säure variirt. Aus schwefelsaurer Lösung wird das Zink nicht vollständig gefällt, wenn die absolute Menge der Schwefelsäure in der Lösung nicht das $2\frac{1}{2}$fache der mit Zink verbundenen wasserfreien Säure übersteigt und gleichzeitig die Lösung so verdünnt ist, dass sie nur 0.277 Proc. freie Säure enthält. Im Allgemeinen sind Salzsäure und Salpetersäure der Schwefelsäure vorzuziehen, indem deren stärkere Acidität im Laufe der Analyse genirt, und nimmt man am besten auf 1 g Erz 30 ccm Salzsäure von 1.131 spec. Gew. oder ebenso viel Salpetersäure von 1.218 spec. Gew. nebst 300 ccm destillirtem Wasser; und bei Kupfer muss man 60 ccm Säure nehmen, wo dann nur 0.05 bis 0.07 Proc. Zink im Niederschlage bleiben, der sich bei nochmaliger Auflösung und Fällung davon befreien lässt. Bei Anwesenheit von Kupfer lässt sich Cadmium[1]) von Zink nicht vollständig trennen, indem bei sehr saurer Lösung Cadmium beim Zink in Lösung bleibt. Bei einem Arsengehalte muss man die mit schwefliger Säure reducirte saure Lösung mit Schwefelwasserstoff fällen. Von den Metallen der Zinkgruppe (Fe, Mn, Co und Ni) lässt sich das Zink am besten wie folgt trennen: Man vermeidet einen Zinkrückhalt im Eisenniederschlage durch Ammoniak, wenn man die Zinklösung tropfenweise in Ammoniak giesst; die Genauigkeit der Trennung des Eisens von Zink durch essigsaures Ammoniak (S. 279, 283) hängt ab von der Ausführungsweise der Methode, von der Anwendung grösserer oder geringerer Mengen des Reagens, sowie von der zum Auswaschen angewandten Flüssigkeit. — Zur Trennung des Zinkes von Mangan fällt man ersteres aus saurer essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, wobei letzteres in Lösung bleibt. — Bei Anwesenheit von Kobalt und Nickel setzt man Cyankalium im Ueberschusse bis zur Lösung des Niederschlages zu, fällt Zink aus der Lösung durch Schwefelnatrium, wobei Kobalt und Nickel gelöst bleiben, wäscht das Schwefelzink aus, löst dasselbe in Salzsäure, kocht den Schwefelwasserstoff fort und fällt durch kohlensaures Natron (S. 465).

Werth.

3) Galvanische Proben.[2]) Es ist eine Anzahl von elektrolytischen Methoden, hauptsächlich verschieden in dem Auflösungsmittel für das Zink, mitgetheilt, welche zum Theil an den Uebelständen leiden, dass sich das Zink nicht hinreichend fest auf dem Platinconus absetzt oder ein sehr starker Strom erfordert wird, wenn sich das Zink nicht zu langsam niederschlagen soll u. dgl. Reinhardt und Ihle haben neuerdings diese Methoden vergleichend geprüft und gefunden, dass Zink sich aus allen Lösungen, welche freies Ammoniak oder Ammoniaksalze enthalten (Methode von Wrightson) nicht compact niederschlägt und das schwammig sich ausscheidende Metall gewöhnlich bald eine Leitung zwischen den beiden Elektroden herstellt. Genaue Resultate liefert bei fest anhaftendem Zinke Luckow's Methode, nach welcher eine neutrale schwefelsaure Lösung angewandt wird,

1) Fresen. Ztschr. 20, 560 (Hutchinson). 2) Liebig's Jahresber. 1865, S. 686. Fresen. Ztschr. 19, 16 (Luckow). Fresen. Ztschr. 15, 308 (Wrightson); 16, 469; 18, 587 (Parodi und Mascazzini). B. u. h. Ztg. 1877, S. 40 (Schweder); 1878, S. 26 (Riche). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, Nr. 5, S. 446 u. Fresen. Ztschr. 1879, S. 588 (Beilstein und Jawein). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1625 (Classen und v. Reis). Journ. f. pr. Chem. Neue Folge 1881, Bd. 24, S. 193 (Reinhardt und Ihle). Fresen. Ztschr. 20, 417 (Yver).

die man zur Vermehrung der Leitungsfähigkeit mit einem grossen Ueberschusse von essigsaurem, weinsaurem oder citronensaurem Natron versetzt und vor der Elektrolyse zum Sieden erhitzt. Kommen gleichzeitig Nickel und Kobalt vor, so fällt Zink zuerst aus. Bei neutraler Lösung erfolgt leicht pulverförmiges Zink, was zwar durch Zusatz von Essigsäure zu verhindern ist, aber die Fällung wird verlangsamt und es müssen später die ursprüngliche Lösung und die ersten Waschwasser abgehebert werden. Eine neutrale salpetersaure Lösung muss mit Essigsäure angesäuert werden, weil alsbald infolge des Ueberganges der Salpetersäure in Ammoniak sich Hydrate bilden.

Die Bestimmungen gelingen auch nach der Probe von Beilstein und Jawein sehr gut, welche die salpeter- oder schwefelsaure Lösung des Zinkes mit Natron bis zur Entstehung eines Niederschlages, dann mit soviel Cyankalium versetzen, dass klare Lösung erfolgt. Es erfordert aber diese Methode einen starken Strom (mindestens 4 Bunsen-Elemente), die positive Elektrode erleidet dabei Verlust und das Arbeiten mit Cyankalium ist unangenehm.

Im Allgemeinen erschweren nach Reinhardt und Ihle die Reaction alle Säuren, welche durch den elektrischen Strom primär zwar zerlegt, durch secundäre Processe aber regenerirt werden, z. B. Schwefelsäure, dagegen erfolgt das Zink in einer zur Wägung geeigneten compacten Form selbst mit einem schwachen Strome bei Anwesenheit einer Säure im Zinksalze, welche durch den Strom so leicht zersetzt wird, dass sie durch secundäre Wirkung nicht wieder zurückgebildet werden kann, wie z. B. Oxalsäure, welche durch den elektrischen Strom in Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt wird. Bei der Unlöslichkeit des oxalsauren Zinkes in Wasser wendet man zweckmässig das lösliche Kalidoppelsalz an. Eine solche oxalsaure Lösung, in gleicher Weise wie bei Kupfer (S. 238) angegeben ist bereitet, haben schon Classen und von Reis empfohlen.

Um den Niederschlag des Zinkes auf der negativen Elektrode, namentlich das Ende der Fällung durch tieferes Eintauchen derselben in die Lösung (S. 237) besser erkennen zu können, wird der Platinconus zuvor galvanisch mit (etwa 5 g) Kupfer überzogen, weniger zweckmässig versilbert. Zum Weglösen des Zinkes nach dem Wägen des Platinconus wendet man am besten verdünnte Salpetersäure an, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch wirkt, während die Kupferschicht wenig angegriffen wird und wieder blank erscheint, so dass die Elektrode nach dem Waschen und Trocknen gleich wieder benutzt werden kann. Bei nicht vollkommen blankem Kupferüberzuge zeigt sich das Zink mit zahlreichen schwarzen, lose anhaftenden Körnchen bedeckt, die beim Abwaschen leicht herabfallen. Salzsäure erfordert zum Lösen des Zinkes Erhitzen bis zum Sieden und der Kupferüberzug bleibt nicht blank.

Nach dem Weglösen des Zinkes vom Platin (ohne Zwischenschicht vom Kupfer) bleibt ein rauher, dunkelgrauer Anflug zurück, unlöslich in concentrirten Säuren, beim Glühen Glühfarben annehmend, die von Säuren unter Abgabe von Zink entfernt werden, am besten aber durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali. Diese Erscheinung zeigt sich überall nicht, wenn man die negative Platinelektrode mit einem

Ueberzuge von Kupfer, Silber oder Zinn versieht, von welchem sich das Zink mit Salpetersäure weglösen lässt.

Das Ende der Fällung erkennt man, wie oben angegeben, an dem Nichtentstehen eines weissen Anfluges auf dem mit Kupfer überzogenen, tiefer in die Flüssigkeit eingetauchten Platinconus. Nach der Fällung wird die Elektrode zuerst in heissem, dann mehrmals in kaltem luftfreiem Wasser, hierauf in Alkohol und zuletzt in reinem säurefreiem Aether gewaschen, worauf das Trocknen im Exsiccator (nicht im Luftbade) erfolgt.

Yver hat ein Verfahren angegeben, aus einer Lösung erst Cadmium, dann Zink elektrolytisch auszuscheiden.

Verfahren. a) Methode von Beilstein und Jawein. Man löst 0.5—1 g Erz in Salpeter- oder Schwefelsäure, fügt Natronlauge bis zur Entstehung eines Niederschlages hinzu, dann allmählich Cyankalium bis zur Entstehung einer klaren Lösung (bei Eisenoxydabscheidung wird filtrirt), taucht die Platinelektroden in die Flüssigkeit und leitet einen Strom von 4 Bunsenelementen ein, deren Zinkcylinder 15.5 cm hoch, wobei stündlich 0.1 g Zink gefällt werden sollen. Hat man wenig Flüssigkeit und erhitzt sich dieselbe durch den elektrischen Strom stark, so taucht man das die Lösung enthaltende Becherglas in eine Schale mit Wasser. Das Ende der Fällung wird, wie oben angeführt, erkannt und wie dort angegeben die Bestimmung des Zinkes vorgenommen. (Nach Reinhardt und Ihle wurden in 3 Stunden nur 0.1808 g Zink gefällt und die positive Elektrode sollte dabei um 0.0012 g abgenommen haben.)

Beispiel. Messing löst man in Salpetersäure, verdunstet die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, säuert mit etwas Salpetersäure an und fällt das Kupfer elektrolytisch, wobei sich ein Gehalt an Blei als Superoxyd an der Platinspirale ansetzt (S. 235). Dann fügt man zur Zinklösung Natron und Cyankalium und fällt das Zink elektrolytisch unter einem gut ziehenden Digestorium.

Verfahren. b) Methode von Reinhardt und Ihle. Man versetzt die mit Kali neutralisirte salzsaure oder salpetersaure Lösung mit einem Ueberschusse von neutralem oxalsaurem Kali mit 166 g Salz im l (1 : 6), bis sich der anfangs entstehende Niederschlag von oxalsaurem Zinke wieder gelöst hat; dann fügt man zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit reines neutrales schwefelsaures Kali mit 250 g Salz im l hinzu und elektrolysirt bei einer Stromstärke von 90—130 ccm Knallgas in 1 St. Salpetersäure in freiem oder gebundenem Zustande ist wegen Ammoniakbildung zu vermeiden, die eine compacte Abscheidung des Zinkes verhindert. Aus neutralen Lösungen erfolgt die Fällung rascher, als aus sauren. Zwischenraum zwischen Platinconus und Platinspirale etwa 5 mm, Oberfläche des ersteren 160 qcm. Das Zink haftet bei bläulich-weisser Farbe fest auf der Elektrode.

Beispiele. Käufliches arsenfreies Stangenzink.[1] Lösen von 1 g in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure, Neutralisiren mit Kali, Zusatz

1) Wagner fand in Stangenzink 0.004 Proc., in Zinkstaub 0.011—0.12 Proc. Schwefel (Fresen. Ztschr. 20, 496). — Probenahme und Analysirverfahren für Rohzink in Belgien (Fresen. Ztschr. 20, 503).

von 50 ccm Oxalsäuresalzlösung und 100 ccm schwefelsaurem Kali Stromstärke 123 ccm Gas in 1 Stunde.

Zinkblende. Auflösen von 1 g reiner Substanz (mit nur Spuren von Eisen) in Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure u. s. w. — Auflösen von 1 g unreiner Blende in Königswasser, Behandlung der stark verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Lösung auf dem Wasserbade mit Schwefelsäure, Oxydiren mit Bromwasser, Fällung des Zinkes nebst geringer Menge Mangan nach Classen's Methode (S. 238) als Oxalat, Auswaschen des oxalsauren Zinkes mit einer Flüssigkeit aus gleichen Theilen Eisessig, Alkohol und Wasser bis zur Entfernung der anhaftenden Lösung von oxalsaurem Kali, dann Auswaschen mit reinem Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaction, Digeriren des Oxalates mit einer erwärmten überschüssigen Lösung von oxalsaurem Kali (1 : 3) und Elektrolysiren der Lösung.

Messing. Auflösen von 2 g in Salpetersäure, Abfiltriren und Wägen des etwa ausgeschiedenen SnO_2, elektrolytische Bestimmung des Kupfers und Bleies im sauren Filtrate (S. 235), Abhebern der bleibenden Flüssigkeit, Eindampfen derselben mit Schwefelsäure, Neutralisiren mit Kali, Zusatz zur etwa 100 ccm betragenden Lösung von 50 ccm oxalsaurer Kalilösung und 100 ccm schwefelsaurer Kalilösung und Elektrolysiren.

Titrirproben.

188. Volumetrische Methoden. Es sind maassanalytische Zinkproben von Schwarz[1]), Schaffner[2]), Kieffer[3]), C. Mohr[4]), Galletti[5]), Schober[6]), Mann[7]), Balling[8]) u. A. angegeben, von welchen nur die Schaffner'sche Schwefelnatriumprobe (1856 erfunden und auf den meisten Zinkhütten angewandt) und die Galletti'sche Blutlaugensalzprobe Bedeutung erlangt haben. Letztere hat die Vorzüge vor der ersteren, dass bei charakteristischem Reactionsende die Titrirflüssigkeit beständiger und ein Mangangehalt unschädlich ist; dagegen gestattet sie nicht, wie erstere, die Erkennung des Reactionsendes innerhalb der Flüssigkeit, sondern erfordert Tupfproben.

Theorie.

1. Schaffner'sche Schwefelnatriumprobe.[9]) Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Zinkes als weisses Schwefelzink aus ammoniakalischer Lösung durch eine titrirte Schwefelnatriumlösung, wobei die Schwärzung von in Flocken anwesendem Eisenoxydhydrat das Reactionsende anzeigt. Mit den Modificationen von Tobler oder Thum giebt die Probe Resultate, welche von der Wirklichkeit höchstens um $^1/_2$ Proc. abweichen, meist aber bleiben die Differenzen unter dieser Grenze.

Auflösen des Erzes.

Man löst von oxydischen Erzen (Zinkspath, Kieselgalmei) mit über 20 Proc. Zink 0.5 g, bei ärmeren Erzen mehr, in einem Kolben

1) Schwarz, Maassanalysen. 1853, S. 123. Oest. Ztschr. 1856, S. 283. B. u. h. Ztg. 1862, S. 252. 2) B. u. h. Ztg. 1856, S. 231, 306; 1857, S. 40. Mohr, Titrirmethode, 1862, S. 376. 3) B. u. h. Ztg. 1862, S. 252, 253. Mohr, Titrirmethode, 1862, S. 373. 4) B. u. h. Ztg. 1858, S. 203, 206. 5) Erdm. J. f. pr. Chem. 1865, 94, 399. B. u. h. Ztg. 1869, S. 362. 6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 759. Oest. Ztschr. 1879, S. 64. 7) Oest. Ztschr. 1878, Nr. 42. 8) Oest. Ztschr. 1881, Nr. 21. B. u. h. Ztg. 1881, S. 68. 9) B. u. h. Ztg. 1856, S. 231, 306; 1857, S. 60 (Schaffner); 1876, S. 148, 174 (Laur); 1876, S. 225 (Thum); 1876, S. 304 (Tobler). Preuss. Ztschr. 25, 253 (Hampe). Berggeist 1874, Nr. 3 (Altenberger Probe). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 270 (Aarland). Oest. Ztschr. 1879, Nr. 37 (Brunnlechner). Revue univers. 1880, Tom. VII, Nr. 1, p. 160 (Alexandrowicz). Fresen. quant. Analyse. 6. Aufl., 2, 365.

mit Salzsäure unter Erwärmen, fügt zur Oxydation des Eisens einige Tropfen Salpetersäure hinzu und dampft zu Syrupconsistenz ein; Zinkblende löst man in Königswasser bei Ausscheidung von Schwefel unter Zusatz von rauchender Salpetersäure oder chlorsaurem Kali und dampft ebenfalls bis zur Syrupconsistenz ein. Man nimmt mit einigen Tropfen Salzsäure auf, verdünnt mit 20 ccm Wasser, fügt etwa 30 ccm Ammoniak und 15 ccm kohlensaure Ammoniaklösung, ohne vorher zu filtriren, hinzu (jedenfalls muss eine Uebersättigung mit Ammoniak stattfinden), filtrirt in einen Kolben von etwa 500 ccm Fassungsraum, wäscht den Niederschlag (Eisenoxyd, Thonerde) mit 30 ccm warmem Ammoniak, dann mit warmem ammoniakhaltigem Wasser aus, löst bei viel Eisenoxydhydrat nochmals, fällt mit dem Ammoniakgemisch, wäscht den Niederschlag auf dem Filter gut aus u. s. w. Durch Eingiessen der eisenhaltigen Zinklösung in überschüssiges Ammoniak, statt umgekehrt, resultirt ein zinkfreier Niederschlag (S. 467). Die vereinigten Zinklösungen verdünnt man mit destillirtem Wasser, und zwar bei Anwendung von 0.5 g Erz auf 175—225 ccm, bei 5 g Erz auf 500 ccm, entnimmt nach starkem Umschütteln 50 ccm Lösung in ein Becherglas oder einen Kolben, tröpfelt aus einer Bürette 1—2 Tropfen Eisenchloridlösung von der unten angegebenen Concentration in 1 ccm Ammoniak, in einem Porzellantiegel befindlich und spült das sich zusammenballende, ringförmige Eisenoxydhydrat nach etwa 1 Minute mit der Vorsicht zur Zinkflüssigkeit, dass dasselbe möglichst zusammengeballt bleibt und nur in einigen Flocken auf den Boden sich begiebt. Man kann auch einen Tropfen Eisenchloridlösung aus einem Glasröhrchen mit angeblasener Kugel durch Erwärmen der letzteren mit der Hand direct in die ammoniakalische Zinkflüssigkeit fallen und das entstandene Klümpchen Eisenoxydhydrat durch Umschwenken in einige möglichst gleich grosse Flocken von 1—1.5 mm Durchmesser sich theilen lassen. Man fügt nun aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette titrirte Schwefelnatriumlösung (1 ccm = 0.008 — 0.010 g Zink) unter stetem vorsichtigen Umschwenken, so dass das Eisenoxydhydrat möglichst am Boden bleibt, so lange hinzu, bis unter Entstehung eines weissen Niederschlages von Schwefelzink das Eisenoxydhydrat eine Missfarbe zeigt, sich bräunt, nicht gleich vollständig schwarz wird (Flockenreaction), worauf sich nach Wiederholung der Probe mit wieder 50 ccm Zinkflüssigkeit, wobei man sofort $^1/_8$—$^1/_2$ der beiläufig nothwendigen Menge Fällungsmittel zulassen und dann erst das Eisenoxydhydrat hinzufügen kann, aus der verbrauchten Schwefelnatriummenge der Eisengehalt berechnen lässt.

Titriren der Probelösung.

Sondern sich bei unvorsichtigem Umschwenken des Glases kleinere Flocken von Eisenoxydhydrat ab, gelangen nach oben und werden direct von dem Schwefelnatriumstrahl getroffen, so werden sie, ohne dass das Zink bereits ausgefällt ist, gleich schwarz und beeinträchtigen dadurch die Erkennung des Reactionsendes. Man kann, um diesen Uebelstand zu vermeiden und das Eisenoxydhydrat am Boden des Glases zu halten, nach Streng[1]) die Modification wählen, dass man durch ein Stückchen ungeleimtes Papier (Filtrirpapier) von etwa 15—20 mm Länge und

1) B. u. h. Ztg. 1859, S. 139; 1862, S. 252.

6 mm Breite einen Platindraht steckt, dessen eines Ende um den Papierrand biegt und das andere vertikal gebogene Ende als Handhabe benutzt, mit dieser das Papier zunächst in Eisenchloridlösung, dann in concentrirtes Ammoniak taucht, wobei sich dasselbe mit einem braunen Niederschlage von Eisenoxydhydrat überzieht. Nachdem letzteres etwas getrocknet, aber immer noch feucht ist, wirft man das Papier in die Zinkflüssigkeit, wo dasselbe dann durch den Platindraht am Boden niedergehalten wird. Bei dem geringsten Ueberschusse von Schwefelnatrium zeigt das Papier zunächst an den Ecken einen missfarbigen, grünlichen Ton, bei mehr wird es dunkelgrün und dann schwarz (Papierreaction). Bleibt nur an den Ecken infolge geringen Ueberschusses des Reagens missfarbig gewordenes Papier einige Zeit in der Flüssigkeit liegen, so wird es ebenfalls ganz schwarz. Das Papier besitzt nicht die Empfindlichkeit der Flocken, weshalb letztere auf Zinkhütten meist in Anwendung gebracht werden. — Statt Papieres wendet Barreswill [1]) durch Eisenchlorid getränktes Porzellan an. Es ist empfohlen worden, zur bequemeren Beobachtung der Färbung des Papieres am Boden des Glases dieses auf einen Spiegel [2]) zu stellen, in welchem sich beim Aufheben des Glases die Farbe des Papieres erkennen lässt.

Fig. 83.




Herstellung der Titrirflüssigkeit.

Die Herstellung der Titrirflüssigkeit geschieht nach Brunnlechner am besten auf die Weise, dass man Schwefelnatriumkrystalle (S. 167) in Wasser bis zur Uebersättigung in der Wärme auflöst, die Lösung kaltstellt, die abgezogene klare Lösung mit der 10—11fachen Menge Wasser verdünnt und die Flüssigkeit in eine Flasche von 4 bis 5 l Inhalt mit Kork giesst, durch welchen einerseits ein Glasheber mit Kautschukrohr und Quetschhahn bei etwas ausgezogenem Ende geht (statt des Hebers kann auch ein Abflussrohr im Tubulus am Boden der Flasche angebracht werden, wie in Fig. 83), andererseits ein kurzes, mit einem Hahne oder Korkhütchen verschliessbares oder fein ausgezogenes Glasröhrchen (oder wie in der Fig. 83 ein Glasrohr mit einer Mischung von 0.25 g Pyrogallussäure und 10 ccm concentrirter Kalilösung von 1.050 spec. Gew.). [3]) Nach dem Umschwenken des Flascheninhaltes füllt man bei geschlossener Flasche den Heber durch Einblasen von Luft durch das kleine

1) B. u. h. Ztg. 1858, S. 83. 2) B. u. h. Ztg. 1862, S. 252 (Jordan). 3) Nach Hempel ist ein kräftiges Absorptionsmittel für Sauerstoff Kupfer in Berührung mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak (Fresen. Ztschr. 20, 499, 556).

Röhrchen bei geöffnetem Quetschhahne. Die Flüssigkeit lässt man vor dem Gebrauche mindestens 12 Stunden stehen. Durch Oxydation des Schwefelnatriums kann sich der Gehalt in 24 Stunden um 2.5—3 Tausendthle. minus ändern. Man wägt nun so viel chemisch reines Zink[1] (S. 165) ab, als annähernd in der Erzprobe enthalten ist, z. B. bei 40procentigem Erze und 0.5 g Einwage etwa 0.2 g Zink (Grund hierfür später), verdünnt mit 100 ccm Wasser, fügt 50 ccm Ammoniak hinzu, schwenkt um, lässt einige Zeit stehen, weil sonst der Indicator zu rasch angegriffen wird und ein zu hoher Werth der Normallösung resultirt, und versetzt die Zinklösung mit der Schwefelnatriumlösung in oben angegebener Weise. Von letzterer muss 1 ccm 0.008—0.010 g Zink entsprechen. Bei zu grosser Concentration der Lösung lässt sich nach dem Resultate dieser ersten Titerbestimmung berechnen, wie viel Wasser man hinzusetzen muss, um den angegebenen Gehalt zu erreichen. Wegen Veränderlichkeit der Lösung, namentlich wenn sie nicht in dem oben angegebenen Apparate aufbewahrt wird, müssen tägliche Correctionen vorgenommen werden.

Probirgestelle. Bei Ausführung der Proben verwendet man zweckmässig ein Stativ mit 3 Büretten, resp. für Zink-, Schwefelnatrium- und Eisenchloridlösung oder wendet ein Gestell[2] mit 3 Etagen an, die oberste zur Aufnahme der Flasche mit Schwefelnatrium, die zweite schmälere zur Aufnahme der Indicatorflüssigkeit in einem Fläschchen mit Pipette nach Brunnlechner's Einrichtung (S. 472) und die unterste mehr hervorragende zur Aufnahme des Kolbens mit der Zinklösung, darüber die Quetschhahn- oder sonstige Bürette mit der Schwefelnatriumlösung an an der vertikalen Wand befestigten Armen und mit ihrer Mündung unter dem Quetschhahnrohre der Flasche mit Normallösung.

Zur Vermeidung der durch Anwendung calibrirter Gefässe herbeigeführten Uebelstände hat Tobler einen Apparat construirt, welcher das Messen der Flüssigkeiten leicht und sicher ausführen lässt.

Vorsichtsmaassregeln. Zur Erzielung genauer Resultate in den oben (S. 470) bezeichneten Grenzen bedarf es gewisser Vorsichtsmaassregeln bei Ausführung der Probe und kommen namentlich folgende Punkte in Betracht:

a) Die Menge des zuzusetzenden Eisenoxydhydrates muss nahezu dieselbe sein und thunlichst gleichbleibende Cohärenz zeigen, was man dadurch erzielt, dass man 3 g Claviersaitendraht in wenig Königswasser löst, die Lösung auf 100 ccm verdünnt und von der Lösung immer die nämliche Tropfenzahl (1—2 Tropfen) aus einer Bürette in 1 ccm Ammoniak tröpfelt, wo man dann nach etwa 1 Min. den entstandenen ringförmigen Klumpen von Eisenoxydhydrat benutzen kann. Die daraus entstehenden Flocken müssen möglichst gleichgross sein und dürfen durch zu starkes Schwenken des Kolbens nicht weiter zerschlagen werden. Es ist für den Erfolg einerlei, ob das Eisenoxydhydrat zu Anfang oder zu Ende der Titrirung hinzugefügt wird, nur muss immer dasselbe Verfahren beobachtet werden.

b) Sowohl bei Herstellung der Titrirflüssigkeit, als auch bei Ausführung der Probe muss immer derselbe Farbenton am Eisenoxyd-

---

1) Giessen des Zinkes zu dünnen Streifen auf einer geneigten Porzellan- oder Steinplatte, in Fresen. Ztschr. 20, 518. 2) Oest. Ztschr. 1879, Nr. 37.

hydrate hervorgebracht werden, weil sonst die verbrauchten Schwefelnatriummengen schwanken. Der Farbenton ist im gleichmässigen, reflectirten Lichte zu beobachten, am besten bei Anbringung von Zeichenleinwand oder Seidenpapier vor dem Fenster.

c) Damit der Schwefelnatriumstrahl die Flocken nicht direct trifft (S. 471), darf man nicht zu viel Fällungsmittel auf einmal zusetzen und muss den Strahl nach den Kolbenwänden abfliessen lassen.

d) Bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Reaction allmählicher und gleichförmiger ein, wobei man aber die Vorsichtsmaassregel beobachten muss, dass man die Titrirflüssigkeit in längeren Intervallen zusetzt.

e) Von wesentlichem Einfluss auf den Verbrauch von Titrirflüssigkeit ist das Volumen der Zinklösung, in welcher beim Titriren das überschüssig zugesetzte Schwefelnatrium vertheilt ist, indem mit dem Geringerwerden des Volumens der Zinklösung um so weniger überschüssiges Schwefelnatrium zur Schwärzung des Eisenoxydhydrates ausreicht. Zur Vermeidung des hierdurch entstehenden Fehlers wird nach Tobler auf den Werken der Altenberger Gesellschaft am Schlusse der Titrirung das Volumen der Flüssigkeit gemessen und für je 100 ccm derselben die verbrauchte Schwefelnatriummenge um 0.7 und 0.5 ccm, je nachdem man Eisenoxydhydratflocken oder -Papier anwendet, vermindert bei einem Titer derselben von 0.008—0.009 g Zink auf 1 ccm. Unter Berücksichtigung dieser Coëfficienten berechnet Brunnlechner, wenn der Schwefelnatriumzusatz bis zum vollständigen Schwarzwerden der Flocken fortgesetzt wird, den Titer T der Schwefelnatriumlösung unter Anwendung des obigen Verfahrens (S. 471) bei seiner Stellung nach der Formel

$$T = \frac{100\,E}{[Q - (M \times 0.007)]},$$

wenn Eisenoxydhydratflocken, und

$$T = \frac{100\,E}{[Q - (M \times 0.005)]},$$

wenn in Eisenchlorid getränktes Papier als Indicator angewandt worden.

In der Formel bezeichnet E das Gewicht des eingewogenen Zinkes in Centigramm, Q die zur Ausfällung verwendete Menge Titrirflüssigkeit in Cubikcentimetern und M die Gesammtmenge der Probeflüssigkeit in Cubikcentimetern.

Der Zinkgehalt Z der Probe in Procenten ergiebt sich nach den Formeln

$$Z = \frac{T}{100}\,[V - (M \times 0.007)]$$

für Flockenreaction und

$$Z = \frac{T}{100}\,[V - (M \times 0.005)]$$

für Papierreaction, wenn bezeichnet: V die verbrauchte Menge des Fällungsmittels in Cubikcentimetern, T den Titer, M die Gesammtmenge der Flüssigkeit in Cubikcentimetern nach Beendigung der Probe. Beim

Titriren der Erzproben unter Anwendung von Eisenoxydhydratflocken wird nur so lange Schwefelnatriumlösung hinzugesetzt, bis das Rothbraun der Flocken in eine grünliche Missfarbe übergegangen ist.

Nach Thum lässt sich eine solche Correction vermeiden, wenn man vor dem Titriren sämmtliche Flüssigkeiten auf ein stets gleiches Volumen bringt, für die Titerstellung so viel Zink anwendet, als dem mittleren Gehalte und dem angewandten Quantum Zinkerz entspricht, das Zink löst, die Flüssigkeit auf ein der Erzlösung gleiches Volum bringt und davon den Titer nimmt, wo dann die zur Titerbestimmung und zu den Analysen verbrauchten Schwefelnatriummengen nicht wesentlich verschieden sein können, mithin auch die Flüssigkeitsmengen nach dem Titriren fast gleich sein müssen, so dass Fehler wegen Verschiedenheit der Volumina ausgeschlossen sind.

Modificationen.

Modificationen des obigen Probirverfahrens können bedingt werden:

Fremde Metalle.

a) Durch anwesende fremde Metalle, welche durch ihre Löslichkeit in Ammoniak (Kupfer, Cadmium, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Arsen und Antimon) oder durch einen Rückhalt an Zink in dem durch Ammoniak hervorgebrachten Niederschlage (Eisen, Blei) das Proberesultat beeinträchtigen können. Blei löst sich auch in geringer Menge in Ammoniak und kann als Carbonat, Sulfat und basisches Chlorid oder als Oxydsalz nach der Fällung durch Ammoniak vorhanden sein. Kupfer, Cadmium, Silber, Arsen und Antimon lassen sich in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff beseitigen, und zwar Kupfer zur möglichst vollständigen Trennung von Zink unter den S. 226 und 467 angegebenen Vorsichtsmaassregeln. [1]) Bei geringer Kupfermenge kann man dieselbe nach der Heine'schen Methode [2]) colorimetrisch bestimmen (S. 258), ungeachtet der blauen Färbung der Zinkflüssigkeit mit Schwefelnatrium titriren und den Gesammtverbrauch davon um das dem gefundenen Kupfergehalte entsprechende Volumen reduciren. — Mangan schwefelt sich erst nach dem Eisenoxydhydrate und kann man, wenn nicht zu viel davon vorhanden, den Zinkgehalt hinreichend genau bestimmen, wenn man das Missfarbigwerden des Eisenoxydhydrates als Endreaction ansieht. Bei einem merklichen Mangangehalte, welcher sich dadurch zu erkennen giebt, dass eine concentrirte saure Lösung beim Verdünnen ihre ursprüngliche dunkle Farbe auffallend verliert, scheidet man das Mangan zweckmässig vor der Zinkbestimmung, wie weiter unten angegeben, ab. — Blei entfernt man entweder mit dem Kupfer u. s. w. durch Schwefelwasserstoff oder durch Eindampfen der Substanz mit Schwefelsäure, Wiederaufnehmen mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren u. s. w. Die quantitative Bestimmung des Bleigehaltes kann nach S. 194 geschehen. — Bei einem Eisengehalte über 5 Proc. empfiehlt sich ein nochmaliges Auflösen des durch Ammoniak hervorgebrachten Niederschlages. — Nickel und Kobalt kommen selten vor. — Organische Substanzen, welche zuweilen in überseeischen Zinkerzen sich finden, müssen durch Glühen bei Luftzutritt zerstört werden, weil sie leicht Eisenoxyd zu Oxydul, in Ammoniak etwas löslich, reduciren.

---

1) B. u. h. Ztg. 1880, S. 282. 2) B. u. h. Ztg. 1876, S. 227.

Ein Kupfer, Blei, Cadmium, Eisen und Mangan enthaltendes Zinkerz löst man in Salpetersäure, dampft mit Salzsäure etwas ein, fällt Kupfer, Blei und Cadmium aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, verdunstet das Gas durch Kochen, fügt 10 ccm Königswasser oder auch Chlorwasser oder einige Tropfen Brom bei 40 bis 50° C. zur sauren Lösung, lässt 1 Stunde stehen, fällt Eisen- und Manganoxyd durch Ammoniak und löst den Niederschlag nochmals behufs Wiederfällung mit Ammoniak auf. Auch kann man Mangan aus ammoniakalischer Lösung durch phosphorsaures Natron als schwerlösliches phosphorsaures Manganoxydul-Ammoniak fällen. — Bleihaltige Erze kann man dadurch aufschliessen, dass man dieselben mit Salpetersäure behandelt, mit Schwefelsäure abdampft und Blei- und Kalksulfat abfiltrirt. Bei geringem Kalkgehalte kann man das Erz durch Königswasser zersetzen und das Blei durch 30 ccm Ammoniak und 15 ccm phosphorsaures Natron ausfällen. Bei Anwesenheit von viel Kalk empfiehlt sich eine nochmalige Auflösung und Fällung des Niederschlages.

Gelatinöse Kieselsäure.

b) Durch das Vorbereiten des Erzes erschwerende Substanzen. Hierher gehört besonders gelatinös sich ausscheidende Kieselsäure aus Zinksilicaten (Kieselgalmei, quarzhaltige geröstete Zinkblende u. s. w.), welche das Filtriren der Lösung erschwert. Man muss alsdann letztere, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, zur Trockne verdampfen, die staubtrockene Masse mit etwas Salzsäure gleichmässig befeuchten, nach halbstündigem Stehen mit Wasser zum Sieden erhitzen und dann filtriren. Kieselzinkerz muss längere Zeit unter Umrühren mit Königswasser zum Sieden erhitzt werden.

Tupfproben.

c) Durch Anwendung von Tupfproben mit Metallsalzlösungen, welche sich mit überschüssigem Schwefelnatrium färben, indem man entweder ein der Probelösung entnommenes Tröpfchen Flüssigkeit mit einem Tropfen Indicatorflüssigkeit auf einem Porzellanscherben zusammenbringt oder auf ein mit dem betreffenden Metallsalze getränktes Papier thut. Da jedoch in der Probeflüssigkeit suspendirtes Schwefelzink sich mit Metallsalzen umsetzen und das Papier schwärzen kann, so verfährt man sicherer auf die Weise, dass man einen Tropfen Indicatorflüssigkeit auf Filtrirpapier thut und daneben einen Tropfen der Probeflüssigkeit. Sobald Schwefelnatrium im Ueberschusse vorhanden ist, bildet sich an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten ein halbmondförmiger dunkler Streifen. Man kann auch auf das Reagenspapier etwas angefeuchtetes Filtrirpapier legen und darauf unter Andrücken mit einem Glasstabe einen Tropfen Probeflüssigkeit bringen, wo dann bei überschüssigem Schwefelnatrium, wenn man das Filtrirpapier abhebt, ein dunkler Fleck auf dem Reagenspapiere erscheint.

Solche Tupfproben geben der Flocken- oder Papierprobe mit Eisenoxydhydrat gegenüber zwar das Reactionsende schärfer an und gestatten ein kräftigeres Umschütteln beim Zufliessen der Titerflüssigkeit zur Zinklösung, sind aber langwieriger, wenn man den ungefähren Zinkgehalt nicht kennt. Ist letzteres der Fall, so kommt man dadurch am raschesten zum Ziele, dass man mit der auf ein bestimmtes Volumen (etwa 500 ccm) verdünnten Zinklösung zwei Titrirproben,

jede mit 200 ccm Flüssigkeit, anstellt und bei der ersten unter Zufliessenlassen von ganzen Cubikcentimetern Schwefelnatriumlösung die ungefähre, bis auf 1 ccm genaue Menge der erforderlichen Messflüssigkeit ermittelt, wo es dann bei der zweiten Probe nur weniger Tupfproben zur Erkennung des Reactionsendes bedarf.

Als geeignete Indicatorflüssigkeiten [1]) sind u. A. empfohlen: Nickelchlorür (Groll, Künzel), Kobaltchlorür (Deus), alkalische Lösung von Bleitartrat (F. Mohr), mit Bleizucker getränktes und dann mit kohlensaurem Ammoniak behandeltes Fliesspapier (Fresenius), Nitroprussidnatrium (C. Mohr), geleimtes, mit Bleiweiss überzogenes Visitenkartenpapier, sogenanntes Polkapapier (Schott). Bei Anwendung des letzteren lässt man wohl einen filtrirten Tropfen über dasselbe laufen, zählt bis 15 und spritzt ab. Hinterlässt dann der Tropfen einen eben zu erkennenden Rand, so ist die Probe fertig (Rothenbacher Hütte).

Theorie.

2) Galletti-Fahlberg's Ferrocyankaliumprobe. [2]) Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Zinkes aus saurer Lösung durch titrirte Eisenkaliumcyanürlösung unter Anwendung von verdünnter Uransalzlösung als Tupfprobenindicator, welch erstere mit letzterer nach der Zinkfällung auf Porzellan einen braunen Fleck giebt. Ein Mangangehalt ist nicht störend, da das Mangan in saurer Lösung von dem Reagens nicht gefällt wird, dagegen müssen von demselben fällbare Metalle (Blei, Kupfer, Eisen u. s. w.) vorher abgeschieden werden, am Unterharz [3]) z. B. das Blei durch Schwefelsäure, dann das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und das Eisen durch Ammoniak, worauf das Zink in der angesäuerten Lösung bestimmt wird. (Siehe Anhang B. 1.)

Titrirflüssigkeit.

Man giebt der Blutlaugensalzlösung eine solche Concentration, dass 1 ccm 0.015 g Zink ausfällt. Wägt man dann 1.5 g Probesubstanz ein, so entspricht 1 ccm der Titrirflüssigkeit 1 Proc. Zink.

Probirverfahren.

Man löst 1.5 g Erz in Königswasser, dampft bis zur Syrupconsistenz ein, fügt Salzsäure hinzu, fällt durch Schwefelwasserstoff Kupfer u. s. w., filtrirt, kocht das im Filtrate enthaltene Gas weg, oxydirt das Eisen durch Zusatz von chlorsaurem Kali, fällt durch überschüssiges Ammoniak, löst den Niederschlag nochmals auf und fällt wieder mit Ammoniak, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure, fügt noch 10—15 ccm Salzsäure hinzu und titrirt mit der Ferrocyankaliumlösung bis zum Entstehen eines bräunlichen Fleckes mit der Uransalzlösung auf Porzellan.

Man macht zu Oker am Unterharze nach diesem Verfahren täglich 10—15 Bestimmungen bei Erzen mit 3—22.9 Proc. Zink und bei 1 Ctr. (3.75 g) Einwage und umgeht dabei die sonst übliche Anwendung des veränderlichen Schwefelnatriums.

---

1) Erdm. J. f. pr. Chem. 88, 486 (Künzel). Fresen. Ztschr. 1870, S. 465 (Deus); 1871, S. 209 (Schott). Dingl. 148, 115. B. u. h. Ztg. 1858, S. 203; 1862, S. 252 (C. Mohr). Mohr, Titrirmethode 1874, S. 466. B. u. h. Ztg. 1862, S. 252 (F. Mohr). Fresen. Ztschr. 1, Hft. 1 (Groll). 2) Dingl. 195, 260 (Galletti). Fresen. Ztschr. 4, 213; 8, 135; 14, 189. Dess. quant. Analyse. 6. Aufl. 2, 369. Fresen. Ztschr. 1875, S. 189, 343 (Lyte u. Galletti); 1874, S. 379 (Fahlberg). Dingl. 190, 229 (Renard); 190, 395 (Reindl). 3) Preuss. Ztschr., Bd. 25 (Bräuning). Fresen. Ztschr. 1874, S. 379.

Theorie.

3. Mann's Methode.[1]) Derselben liegt die Thatsache zu Grunde, dass sich hydratisches Schwefelzink und feuchtes Chlorsilber in Schwefelsilber und neutrales Chlorzink umsetzen und aus dem Chlorgehalte des letzteren der Zinkgehalt ermittelt werden kann.

Verfahren.

Man löst 0.5—1 g Erz in Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, scheidet dann Eisen und Thonerde durch doppelte Fällung mit Ammoniak ab, säuert die Filtrate mit Essigsäure an, fällt durch Schwefelwasserstoff Schwefelzink aus, kocht ersteren vollständig weg, so dass ein filtrirter Tropfen Flüssigkeit auf Bleipapier nicht mehr reagirt, decantirt nach dem Absetzen heiss, filtrirt, bringt das nicht weiter auszuwaschende Filter mit dem Schwefelzinke in ein kleines Becherglas, giebt 30—50 ccm heisses Wasser darauf, setzt nach dem Umrühren überschüssiges feuchtes Chlorsilber zu, kocht bis zum Klarwerden der überstehenden Flüssigkeit, fügt 5—6 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 6) hinzu, filtrirt nach einigen Minuten das entstandene Schwefelsilber ab, wäscht aus und bestimmt im Filtrate das Chlor nach Volhard's Verfahren[2]) derart, dass man zu der auf 200—300 ccm gebrachten Chlorzinklösung 5 ccm Eisenammoniakalaunlösung, kalt gesättigt, dann soviel Salpetersäure hinzufügt, dass die Farbe des Eisenoxydsalzes verschwindet. Alsdann wird eine abgemessene Menge Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche im Cubikcentimeter 0.03318 g Silber entsprechend 0.01 g Zink enthält, behufs Fällung des Chlors hinzugethan und der Ueberschuss des Silbers, ohne dass man das Chlorsilber sich absetzen lässt, mit Rhodanammoniumlösung, von welcher 3 ccm 1 ccm Silberlösung eben ausfällen, zurücktitrirt. Zeigt die Flüssigkeit hierbei eine durch Anwesenheit des Eisenoxydsalzes entstandene lichtgelbbräunliche Farbe, welche nach dem Umschwenken bei ruhigem Stehen der Mischung etwa 10 Minuten sich bleibend erhält, so ist die Fällung beendigt. Es werden dann die der verbrauchten Rhodanammoniumlösung entsprechenden Cubikcentimeter Silberlösung von der im Ganzen zugesetzten Menge Silberlösung abgezogen und für jeden Cubikcentimeter der übrig bleibenden Silberlösung 0.01 g Zink in Rechnung gebracht.

Die Silbernitratlösung erhält man durch Auflösen von 33.18 g reinen Silbers in Salpetersäure, Wegkochen der salpetrigen Säure und Verdünnen auf 1 l.

Diese Probe ist umständlicher als die Ferrocyankaliummethode, giebt aber genauere Resultate.

Verfahren.

189. Schmidt's Verfahren der indirecten Zinkbestimmung.[3]) Man digerirt 1—2 g sehr feingepulvertes Probirgut, nachdem Galmei calcinirt und Blende vollständig abgeröstet worden, 20—30 Minuten bei einer Temperatur von 40° C. mit einem Gemische von 3 Thln. Aetzammoniak und 1 Thl. kohlensaurem Ammoniak zur Auflösung des Zinkoxydes, filtrirt, wäscht den Rückstand aus, trocknet, glüht und wägt ihn, wo sich dann aus der Differenz der Gehalt an Zinkoxyd in der calcinirten oder gerösteten Substanz ergiebt. Bei reicherem Probir-

---

1) Fresen. Ztschr. 18, 162. 2) Fresen. Ztschr. 18, 272. 3) Erdm. J. f. pr. Chem., Bd. 51, S. 257. B. u. h. Ztg. 1851, S. 268.

gute erhält man nach diesem Verfahren erträgliche Resultate; Kieselgalmei und ein grösserer Eisengehalt in der geglühten Masse lassen nur eine theilweise Ausziehung des Zinkoxydes durch die Ammoniakflüssigkeit zu.

X. ZINN.

190. Allgemeines. Die zur Untersuchung kommenden zinnhaltigen Erze (Zinnstein, SnO_2 mit 78.6 Sn, Zinnkies $2Cu_2S$, $SnS_2 + 2(FeS, ZnS)$, SnS_2 mit 25—31 Sn und 23—30 Cu) und Hüttenproducte (Gekrätz, Schlacken, Legirungen u. s. w.) können auf trockenem oder nassem Wege untersucht werden, wobei man aber nicht selten auf Schwierigkeiten stösst. Für Zinnlegirungen (z. B. für die im Wesentlichen aus Zinn und Eisen bestehenden Härtlinge) eignet sich nur der nasse Weg. Zuweilen ist eine Combination des trockenen und nassen Weges zweckmässig. Auf nassem Wege können gewichts- und maassanalytische Proben zur Ausführung kommen, jedoch werden auf Hüttenwerken beim Ankaufe der Erze meist die trockenen Proben vorgezogen, weil die Beschaffenheit des dabei erfolgenden Zinnkönigs einen Schluss auf die Qualität des im Grossen zu erzeugenden Zinnes zulässt, so dass man ausser nach dem Zinngehalte der Erze auch nach der Qualität des Regulus den Preis (Standard) normirt.[1]

Probirmethoden.

Auch kommt eine mechanische Waschprobe in besonderen Fällen zur Anwendung.

---

1. Capitel.

Trockene oder combinirte trockene und nasse Proben.

191. Allgemeines. Auf trockenem Wege werden nur Substanzen untersucht, welche das Zinn als Oxyd enthalten und es bedarf dann nur eines reducirenden und solvirenden Schmelzens zur Reduction des Zinnoxydes und zur Verschlackung von Erden und fremden Metalloxyden. Allein nur selten gelangt man auf diesem einfachen Wege gleich zum Ziele, indem die Ausführung der Probe durch nachstehende Ursachen erschwert und complicirter gemacht werden kann:

Theorie der Proben.

1) Schwierige Reducirbarkeit und leichte Verschlackbarkeit des Zinnoxydes. Die Reduction des Zinnoxydes tritt bei starker Rothglühhitze ein, wobei sich ein Theil des Zinnes verflüchtigt

Erschwerende Umstände.

---

1) B. u. h. Ztg. 1862, S. 261.

und nicht selten beigemengte fremde Metalloxyde (Eisen-, Kupfer-, Wismuth-, Blei-, Antimonoxyd, Arsen-, Wolfram-, Molybdänsäure u. s. w.) reducirt werden und ins Zinn gehen, so dass dessen Menge zu gross wird und ein sprödes Metall entsteht. Selbst bei ganz reinen Erzen bedarf es zur möglichst vollständigen Reduction des leicht verschlackbaren Zinnoxydes, welches sich als Base mit Kieselsäure und als Zinnsäure mit Basen (Alkalien, Kalkerde, Eisenoxydul u. s. w.) leicht verschlackt, einer hohen Schmelztemperatur und der innigen Beimengung mit einer grösseren Menge Kohle, wodurch die Beschickung strengflüssiger wird und das reducirte Zinn meist in mehreren Körnern erfolgt. Es ist aber auch eine besondere Eigenthümlichkeit des Zinnes, sich nach seiner Reduction selbst bei der leichtflüssigsten Schlacke in Tropfen abzulagern, welche selbst bei unmittelbarer Berührung und hoher Temperatur nur schwer zusammenfliessen, so dass in der Schlacke, selbst in der Kochsalzdecke, sich kleine Zinnkugeln befinden. Letzterer Uebelstand lässt sich nach Winkler dadurch beseitigen, dass man das reducirte Zinn an eine dem Gewichte nach gekannte Kupfermenge bindet und aus dem Mehrgewichte des Kupfers den Zinngehalt erfährt (Bronzeprobe).

Der Verschlackung wird auch dadurch entgegengewirkt, dass man das Erz vor der Reduction mit Kohlenstaub oder kohlenstoffreicherem schwarzem Flusse innig zusammenreibt oder vorher mit etwa $1/5$ Holzkohlenpulver glüht, um möglichst alles Zinnoxyd zu reduciren, und dann erst das solvirend-reducirende Schmelzen folgen lässt. Schon verschlacktes Zinn lässt sich nur bei hoher Temperatur aus der Schlacke wieder frei machen, weshalb, wenn man nicht vorher mit Kohle glüht, eine angehende Weissglühhitze angewandt werden muss. Die Benutzung des Cyankaliums als Reductions- und Flussmittels gestattet die Ausführung der Probe bei niedrigerer Temperatur und in kürzerer Zeit, wobei sich die Zinnverflüchtigung vermindert.

2) Die Anwesenheit vieler erdiger Beimengungen. Dieselben, meist hoch silicirt, würden zu einer reichlichen Zinnverschlackung beitragen und verlangen vor der Reduction ein Schlämmen des Erzes (S. 19) auf einem Sichertroge (Taf. VI, Fig. 120), in Spitzgläsern (Fig. 1, S. 20) oder in Bechergläsern, z. B. Zinnzwitter. Ist das Zinnoxyd als Silicat (Zinnschlacken) vorhanden, so muss dasselbe durch Glühen mit Soda oder Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali oder mit Aetzkali in innen vergoldeten Platintiegeln [1]) aufgeschlossen werden.

3) Die Anwesenheit metallischer Gangarten, und zwar oxydirter (Magneteisenstein, Wolfram, Rutil, Rotheisenstein), geschwefelter (Kupferkies, Schwefelkies, Bleiglanz, Blende, Kupferglanz, Molybdänglanz, Grauspiessglanz), arsenicirter (Arsenkies, Speiskobalt) und metallischer (Wismuth). Damit deren Radicale beim reducirend-solvirenden Schmelzen nicht ins Zinn gehen, müssen sie vorher entfernt werden, was bei oxydischen Beimengungen direct durch Behandlung mit Säuren geschieht, bei den übrigen aber nach vorheriger möglichst vollständiger Abröstung. Kommen mit metallischen Gangarten gleichzeitig viel erdige vor, so muss dem

1) Fresen. Ztschr. 14, 334; 20, 539.

Rösten und der Behandlung mit Säure ein Schlämmen vorangehen.

Unreine Zinnkönige untersucht man wohl auf nassem Wege auf ihren wirklichen Zinngehalt, indem man sie durch Salpetersäure oxydirt, im Wasserbade zur Trockne dampft, die trockene Masse mit Salpetersäure befeuchtet, nach einiger Zeit mit Wasser zum Kochen erhitzt, wobei Eisen, Blei und Kupfer in Lösung gehen, filtrirt, das Zinnoxyd mit 78.68 Sn auswäscht, trocknet, im Porzellantiegel über der Gebläselampe stark glüht und wägt. Das Filter wird auf dem umgelegten Deckel des Tiegels eingeäschert und die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure zur Oxydation etwa reducirten Zinnes erwärmt. Da das Zinnoxyd leicht wägbare Mengen von Blei zurückhält, so schmilzt man dasselbe mit der 4—5fachen Menge gleicher Theile Soda und Schwefelpulver über der einfachen Gaslampe im Porzellantiegel, laugt das gebildete Schwefelsalz des Zinnes aus, filtrirt das Schwefelblei ab, wäscht mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus, bestimmt das Blei als Schwefelblei, berechnet dasselbe auf Bleioxyd und zieht dieses vom Zinnoxyde ab.

192. Proben für reine Zinnerze mit wenig erdigen Beimengungen und ohne metallische Gangarten.

Theorie.

Dieselben bestehen, wie bereits bemerkt, in einem reducirenden und solvirenden Schmelzen, wobei das Erz entweder direct mit den Reductions- und Solvirungsmitteln zum Schmelzen kommt oder zuvor durch Glühen mit Kohle reducirt wird.

Cornische Probe.

1) Cornische Zinnprobe. Man füllt einen stark ziehenden Windofen, wie er für Eisenproben in Anwendung kommt (z. B. für 2 Proben von 254 mm Breite, 178 mm Länge und 381 mm Tiefe bis zum Roste bei 254 mm breitem und 76 mm hohem Fuchse) bis zu etwa $^2/_3$ mit Cokes, nachdem auf den Rost einige glühende Kohlen gelegt worden. Sobald die Cokes in Gluth gekommen, thut man noch einige kalte Cokes derart darauf, dass sie Zwischenräume zur Aufnahme eines oder zweier Graphittiegel (S. 99) von 101 mm Höhe und 76 mm Weite lassen. Sobald die eingesetzten Tiegel rothglühend geworden, nimmt man sie aus dem Ofen und schüttet aus einer offenen langschnauzigen Mengkapsel (Fig. 3, S. 24) die gemengte Beschickung von 50—100 g Erz mit $^1/_4$ davon Anthracit und etwas Flussspath ein, setzt die Tiegel wieder in den Ofen, so dass ihre Mündung aus den Cokes hervorragt, versieht sie mit Deckeln, schmilzt 20—25 Minuten lang, rührt, wenn Fluss eingetreten, mit einem eisernen Stabe um, erhitzt noch 6—8 Minuten und entleert die herausgenommenen weissglühenden Tiegel entweder unter Zurückhaltung der Schlacke mittelst eines Holzstabes oder vollständig in eine eiserne Barrenform. Die immer kleine Zinnkörner einschliessende Schlacke wird zerstossen, durch ein Weissblechsieb mit stecknadelgrossen Löchern gesiebt, die Siebgröbe zu dem Barrenzinn gethan, das Siebfeine auf einem Sichertroge (Taf. VI, Fig. 120) oder auf einer eisernen Schaufel (S. 20, 485) geschlämmt, das Verwaschene in einer Schale getrocknet und gemeinschaftlich mit dem Barrenzinn und der Siebgröbe gewogen.

Diese Probe ist ungenauer als die deutsche und giebt gegen die

Anlage bis zu 10 Proc. Zinn zu wenig, ist aber dem englischen Flammofenprocesse nachgebildet, bei welchem ähnliche Verluste vorkommen, und gestattet eine Beurtheilung der Qualität des aus einem Erze zu erwartenden und danach mit zu bezahlenden Zinnes[1]), wenn man mit dem bei obiger Probe erhaltenen Rohzinn die nachfolgende Raffination vornimmt.

Man schmilzt dasselbe in einem eisernen Löffel oder in einer kleinen Kelle, zieht die oberflächlich sich bildenden Häute so oft ab, bis das Metall sich so weit gekühlt hat, dass es keine Regenbogenfarben mehr zeigt, sondern die Oberfläche blank ist, giesst dasselbe in Rinnen einer Marmorplatte zu kleinen Stangen und beobachtet deren Oberfläche und Biegsamkeit.

Reines Zinn zeigt oberflächlich nur eine geringe Einsenkung in der Mitte, ist völlig glatt ohne Krystallinisches auf der Oberfläche und ohne Körniges im Bruche. Je unreiner das Zinn, desto grösser sind die oberflächlichen Einsenkungen und krystallinischen Gebilde, das Zinn ist bei gelblicher Farbe spröde und hat einen mehr oder weniger körnigen Bruch.

Nach Jeannel[2]) erkennt man noch $^1/_{10000}$ Blei im Zinn, wenn man letzteres mit Salpetersäure behandelt, filtrirt und zum Filtrate einen Krystall von Jodkalium setzt, wo dann in Ammoniak unlösliches gelbes Jodblei gefällt wird.

Deutsche Probe.

2) Deutsche Zinnprobe. Man reibt 1 Probircentner (5 g) Erz mit 15—20 Pfd. (0.75—1 g) Kohlenstaub innig zusammen, thut das Gemenge in eine Kupfertute (S. 96), schüttet $2^1/_2$—3 Ctr. (12.5—15 g) schwarzen Fluss oder ein Gemenge von 2 Thln. Potasche (oder wasserfreier Soda) und 1 Thl. Mehl nebst 20—25 Pfd. (1—1.25 g) Boraxglas hinzu, giebt eine Kochsalzdecke, darauf ein Stückchen Kohle und setzt die bedeckte Tute bei allmählicher Steigerung der Temperatur nach dem Abflammen einer $^3/_4$—1stündigen angehenden Weissglühhitze im Muffel- oder Windofen oder einer $^1/_2$—$^3/_4$stündigen Hitze im Gebläseofen aus. Den behutsam aus dem Ofen genommenen Tiegel lässt man hinreichend erkalten, indem das Zinn längere Zeit flüssig bleibt, und trennt dann den bei gut gerathener Probe unter der farblosen oder grünlichen Schlacke liegenden Zinnkönig von ersterer. Bei reinen Erzen ist der König zinnweiss, dehnbar, blank und folgt, zu feinen Spänen geschnitten, dem Magnete nicht.

Wie bereits bemerkt, erfolgt das Zinn häufig in mehreren Körnern. Sind solche in der Schlacke wahrzunehmen, so müssen sie aus derselben ausgeschlämmt (S. 19) und mit in Rechnung gebracht werden. Man giebt den Zinngehalt gewöhnlich bis auf 1 Proc. an.

Sonstige zweckmässige Beschickungen sind: 25 g Erz, 5 g Weinstein, 20 g Soda und 3 g Kreide gut gemengt, in einem Tiegel oder einer Kupfertute mit einer Decke von Soda und 10 g Boraxglas versehen, zu schmelzen und noch während 20 Min. bei starker Rothgluth im Flusse zu erhalten. — Für kiesige Erze: 10 g Erz und 10 bis 12 g Flussspath oder Kryolith in der Kohlentute (Fig. 35, S. 96) mit Kohle bedeckt, lutirt und 1 Stunde stark erhitzt.

1) B. u. h. Ztg. 1862, S. 261. 2) Dingl. 178, 243.

Modificationen. Glühen mit Kohle.

Zur Verminderung der Zinnverschlackung trägt es bei, wenn man das mit $^1/_5$ Holzkohlenpulver gemengte Erz in der bedeckten Tute etwa $^1/_4$ Stunde unter der Muffel sehr stark glüht, um das Zinnoxyd zu reduciren, und dann erst beschickt.

Bronceprobe.

Winkler[1]) mengt zur bessern Ansammlung des Zinnes 1 Ctr. (5 g) Erz mit 1 Ctr. (5 g) Kupferoxyd, schüttet das Gemenge in eine Kupfertute, setzt 3 Ctr. (15 g) schwarzen Fluss hinzu, thut 25 Pfd. (1.25 g) Boraxglas darauf, giebt eine Kochsalzdecke und darauf ein Stückchen Kohle, erhitzt entweder im Muffelofen bei allmählich gesteigerter Temperatur und vor die Tuten gelegten Kohlen bis zum vollendeten Abflammen, dann $^3/_4$—1 Stunde bei der höchsten Temperatur des Ofens, oder schmilzt $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde im Gebläseofen. Auch kann man sich eines Windofens bedienen und nach dem Durchschlagen der Flamme 1 St. lang starke Hitze geben. Nach dem Erkalten der Probe zeigt sich beim Zerschlagen der Tute unter einer grüngefärbten durchsichtigen Schlacke ein weisses sprödes Zinn-Kupferkorn. Von diesem bringt man den Kupfergehalt in Abzug, der in dem angewandten Kupferoxyde enthalten. Im reinen Zustande finden sich in demselben 79.86 Proc. Cu; ist es nicht völlig rein, so bestimmt man zuvor seinen Kupfergehalt, indem man 1 Ctr. (5 g) Kupferoxyd mit obiger Beschickung in der Tute auf Kupfer verschmilzt. Käufliches Kupferoxyd ergiebt auf diese Weise meist 78.3—78.5 Proc. Cu. Man bringt nach dieser Probe mehr Zinn aus, als ohne Kupferoxydzusatz, und die Könige differiren selten mehr als 40—50 Pfdthle. (0.4—0.5 Proc.).

Nimmt die Quantität der fremden erdigen und metallischen Beimengungen zu, so müssen der Reduction ein Schlämmen (S. 484) und ein Rösten der Erze bei nachheriger Behandlung mit Säure (S. 486) vorangehen.

Levol's Verfahren.

3) Levol's Cyankaliumprobe.[2]) 2 g nöthigenfalls gerösteter und mit Salzsäure behandelter Zinnstein (S. 486) werden mit $^1/_5$ Holzkohlenpulver gemengt, in einem Porzellantiegel $^1/_4$ Stunde unter der Muffel stark geglüht, um metallisches Zinn zu erzeugen, dann etwa $^1/_8$ gepulvertes Cyankalium auf die Masse geschüttet und noch 5 Minuten erhitzt, wobei das Zinn zu einem Regulus zusammenschmilzt und eine nahezu zinnfreie Schlacke erfolgt. — Oder man stampft in einen geräumigen Porzellan- oder dichten Thontiegel eine 12—15 mm dicke Lage von gepulvertem Cyankalium, thut darauf ein zusammengeriebenes Gemenge von 5 g Erz mit der 5fachen Menge Cyankalium, giebt eine schwache Decke von letzterem, erhitzt langsam zum Schmelzen, erhält die Masse 10 Minuten im Flusse, stösst den Tiegel behufs Vereinigung der Körner sanft auf, lässt erkalten und reinigt das Korn von der anhaftenden Salzmasse mit Wasser. — Oder bei einem Kieselsäuregehalte des Erzes thut man das Gemenge von 10 g Erz, 3—8 g Eisenoxyd und 40 g Cyankalium in einen mit Kohlenstaub ausgefütterten Tiegel (Fig. 38, S. 98), bedeckt die Masse mit Cyankalium, dann mit Kohlenstaub, lutirt den Tiegel und erhitzt $^1/_2$—1 Stunde bei hoher Temperatur. Die erstere Probe giebt das höchste Ausbringen (ist auf 0.3—0.5 Proc.

1) B. u. h. Ztg. 1864, S. 17. 2) Polyt. Centralbl. 1857, S. 466.

genau), weil sich bei der verhältnissmässig niedrigen Temperatur des schmelzenden Cyankaliums weniger Zinn verflüchtigt und Zinnoxyd weniger leicht mit Kieselsäure in Verbindung geht, welche nur durch hohe Temperatur sich wieder aufheben lässt.

Das Cyankalium muss frei von schwefelsaurem Kali sein, weil sich sonst je nach dessen Menge etwas SnS oder SnS_2 bildet, welches in der Schlacke bleibt.[1]) Ein Kupfer- und Bleigehalt des Erzes muss zuvor durch Behandlung desselben mit Säure entfernt werden.

193. Proben für Zinnerze mit viel erdigen Beimengungen.

Verfahren. Derartige Erze müssen einem Schlämmprocesse in Glascylindern (S. 19) oder auf einem Sichertroge (S. 20) unterworfen werden, bevor sie zum reducirenden Schmelzen (S. 482) kommen, wobei man dann je nach dem Gehalte an strengflüssigen Erden mit dem Boraxzusatze bis auf 50 Proc. steigt. Man wendet ein solches Schlämmen auch wohl gleich in der Grube mit Bohrmehl an, um die Abbauwürdigkeit armer Zinnerze (Zinnzwitter) zu erforschen (Sächsische Schlämmprobe) oder in Aufbereitungswerkstätten, um zu finden, wie viel schmelzwürdiges Gut sich aus einem Haufwerke rohen Erzes wird erzielen lassen, wonach dann der Werth des Erzes bestimmt wird (Cornische Waschprobe).

Die Entfernung erdiger Bestandtheile beim Verwaschen des Zinnsteines wird begünstigt durch dessen hohes spec. Gew.; metallische Beimengungen lassen sich nur um so unvollständiger entfernen, je mehr ihr spec. Gew. dem des Zinnsteines sich nähert oder dasselbe übersteigt. Die specifischen Gewichte der in Betracht kommenden Substanzen sind folgende: Zinnstein 6.8—7, gediegen Wismuth 9.6 bis 9.8, Wolfram 7.2—7.5, Arsenkies 6—6.4, Kupferglanz 5.5—5.8, Schwefelkies 4.9—5.1, Kupferkies 4.1—4.3, Molybdänglanz 4.5—4.6, Magneteisenstein 4.8—5.2, Eisenglanz 6—6.5, Rotheisenstein 4.5—4.6, Zinkblende 3.9—4.2, Quarz 2.65—2.80, Chlorit 2.65—2.85, Schiefer 2.5.

Zur ungefähren Schätzung des Zinngehaltes eines Erzes nach dessen spec. Gew. hat man sich des Verfahrens bedient, das Erz mit Königswasser zu digeriren, wobei Zinnstein, Kieselsäure und Wolframsäure zurückbleiben. Nachdem letztere durch Digestion mit Ammoniak entfernt, wird der Rückstand aus Zinnoxyd und Kieselsäure gewogen und unter Zugrundelegung des specifischen Gewichtes dieser beiden Substanzen nach folgenden Formeln[2]) der Kieselsäure- und Zinngehalt berechnet:

$$x = \frac{a\,(c - b)}{c\,(a - b)}\,w \text{ und}$$

$$y = \frac{b\,(a - c)}{c\,(a - b)}\,w,$$

worin x das gesuchte Gewicht des Zinnoxydes, y dasjenige der Kieselsäure (Quarz), a das spec. Gew. des Zinnsteines, b dasjenige der Kieselsäure (Quarz), c das spec. Gew. des Gemenges nach der Behandlung mit Säure, w das Gewicht des rohen Erzes oder Gemenges, welches nach der Behandlung mit Säure zurückbleibt.

1) Erdm. J. f. pr. Chem. Bd. 95, S. 503. 2) Mitchell, pract. Assaying 1868, p. 414.

Sächsische Waschprobe.

1) Sächsische Waschprobe. Eine dem Volumen nach genommene Menge Bohrmehl wird in einem Sichertroge auf die S. 20 angegebene Weise geschlämmt.

Cornische Waschprobe.

2) Cornische Waschprobe [1]) (Vanning). 50 kg von verschiedenen Seiten des Haufwerkes genommenes Probirgut werden fein gerieben, innig gemengt, davon wieder Probe genommen, diese in fein gepulvertem Zustande durch ein Sieb geschlagen und getrocknet. Je nachdem das Liefererz (black tin) aus der Aufbereitung in Mehlform (crop tin) oder Schlammform (fine tin) von den Hütten dem Volumen oder Gewichte nach angenommen wird, misst man von dem Probirgute entweder in einem kleinen Cylinder von $^1/_4$ Noggin = 2.166 Cubikzoll = 32.353 ccm Inhalt eine Probe ab oder nimmt eine Probe von 55—56 g (2 Unzen Avoir-du-poids). Die Probe wird in einer eisernen Schaufel (S. 20) mit Wasser angerührt und derselben einmal eine rotirende Bewegung gegeben, um die leichteren Theile wegzuspülen, dann eine von oben nach unten und von vorn nach hinten gehende und von kleinen Stössen begleitete, damit sich die schwereren Theile nach dem Rande der Schaufel zu an der rechten Seite, die armen Sande sich hinter diesem Absatze festsetzen, während das Unhaltige nach dem entgegengesetzten Rande fortgeschleudert und durch den Stoss theilweise wieder zurückgebracht wird. Nachdem jetzt die Schaufel auf einem Holzblocke unter sie festhaltende Haken geschoben, reibt man den reichen Sand (craze) mit einem eisernen Pistill möglichst fein, verwäscht abermals und erhält ein Product (tin witts), welches alles Wolfram, den grössten Theil vorhandenen Arsenkieses, einen grossen Theil Kupfer- und Schwefelkies und wenig Erden enthält. Nach dem Trocknen in der Schaufel über einem Kohlenfeuer röstet man das glänzende Product 15—20 Minuten lang auf einem Röstscherben von 75 mm Durchmesser, verwäscht wieder, reibt abermals auf, schlämmt, trocknet und wägt das Angereicherte nach Pennyweights und Grains eines Troypfundes (S. 130) aus. Tabellen, je nachdem die Erzprobe gemessen oder gewogen war abweichend, ergeben dann nach dem gefundenen Gewichte des Ausgeschlämmten, wie viel Centner Liefererz aus 1 Tonne rohem Erze bei der Aufbereitung zu erwarten sind. Man erhält durch diese Waschprobe gegen die Analyse etwa 20 Proc. zu wenig.

Probirmethoden.

194. Proben für Zinnerze mit viel metallischen Gangarten. Unterwirft man den sehr häufig mit metallischen Begleitern (S. 480) vorkommenden Zinnstein direct einem reducirenden und solvirenden Schmelzen, so erfolgt ein unreines Zinn. Durch passende Combination des trockenen und nassen Weges lassen sich jedoch die metallischen Stoffe hinreichend entfernen, indem man dieselben entweder aus dem rohen Erze durch Königswasser weglöst, wobei das Zinnoxyd nicht angegriffen wird, oder bei Anwesenheit von Schwefel-, Antimon- und Arsenmetallen das Probirgut todt röstet und dann die dabei gebildeten Oxyde durch Salzsäure auszieht. Man giebt letzterem Verfahren den Vorzug, wenn das Erz von Königswasser angreifbaren Zinnkies oder andere Schwefelmetalle enthält, welche beim Behandeln mit Säure

1) B. u. h. Ztg. 1859, S. 358. Muspratt's Chem. 7, 1875.

Schwefel ausscheiden. Dieser kann dann wieder bei der Reduction störende Schwefelmetalle, namentlich eine Schwefelzinn enthaltende Schlacke erzeugen, wenn man ihn nicht durch Röstung der mit Säure behandelten Substanz entfernt. Wolfram wird von der Säure gar nicht, Zinnsilicat davon nur unvollständig zersetzt, wohl aber, ohne dass Zinnoxyd aufgelöst wird, durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, welches auch auf sonstige Metalloxyde, namentlich Eisenoxyd, kräftiger lösend wirkt, als Salzsäure.

Rohes Erz.

1) Behandlung des rohen Erzes mit Königswasser.

Levol's Methode.

Levol's Verfahren.[1]) 5—20 g Erz werden kurze Zeit mit kochendem Königswasser behandelt, ausgewaschen, getrocknet, bei viel ausgeschiedenem Schwefel calcinirt, der Rückstand mit 1—4 g Holzkohlenpulver in einer Tute im Muffelofen geglüht (S. 483) und mit 1.5 g Cyankalium geschmolzen (S. 483), oder das durch Glühen mit Kohle reducirte Zinn mittelst Königswassers vollständig ausgezogen, aus der Lösung das Zinn durch reines Zink gefällt und dieses mit Cyankalium zu einem Korn geschmolzen.

Geröstetes Erz.

2) Rösten des Erzes und Digeriren des Röstgutes mit Salzsäure. 1 Probirctr. (5 g) Erz oder mehr wird mit etwa 20 Pfd. (1 g) Kohlenstaub gemengt, bis zum Verschwinden jeglichen Geruches und Dampfes geröstet, dann aufgerieben, etwa die Hälfte Kohlenpulver zugemengt und gaar geröstet. Das fein aufgeriebene Röstgut versetzt man in einem kleinen Becherglase mit dem 4—6fachen eisenfreier, farbloser Salzsäure, digerirt fast bei Kochhitze $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde unter öfterem Umschwenken des Glases, giesst dann die gelbgefärbte Säure durch ein Filter, decantirt den Rückstand mit heissem Wasser, giebt die Waschwasser ebenfalls auf das Filter, giesst wieder frische Säure zu und wiederholt dies so oft, als dieselbe von aufgelöstem Eisen noch gelb gefärbt wird. Ist dieses nicht mehr der Fall, so decantirt man mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction, damit sich nicht demnächst flüchtiges Chlorzinn bildet. Dann trocknet man den Rückstand im Glase und auf dem Filter, verbrennt letzteres und unterwirft beide Rückstände zusammen einem reducirenden und solvirenden Schmelzen wie oben (S. 482). Auf diese Weise entfernt man aus dem Röstgute einen Gehalt an Eisen-, Kupfer-, Antimon-, Wismuth-, Zink-, Bleioxyd, arseniger Säure u. s. w. Bei einem grösseren Wismuthgehalte trübt sich das Waschwasser von basischem Wismuthsalze; man muss dann zuvor mehrmals mit verdünnter Salzsäure decantiren, dann erst mit Wasser.

Das mit dem Zinnoxyd chemisch verbundene Eisen- und Manganoxyd lässt sich durch Salzsäure nicht ausziehen, indess ist in den dunkelsten Zinnsteinen nur so wenig (höchstens 2 Proc.) davon vorhanden, dass sie grösstentheils verschlackt werden. Auch wird silicirtes Zinn ohne und mit Bleigehalt (z. B. Emaille) von Salzsäure nur unvollständig zersetzt.

Wolfram und Silicate haltendes Erz.

3) Schmelzen des Erzes mit saurem schwefelsaurem Kali. Zur Aufschliessung von wolframhaltigen Erzen oder Zinnsilicaten

---

1) Polyt. Centr. 1857, S. 466.

(Schlacken, Emaillen) wird die feingepulverte Substanz (5—25 g), nachdem etwa darin vorhandenes metallisches Zinn (bei Schlacken) abgesiebt, in die 12—15fache Menge sauren schwefelsauren Kalis vorsichtig eingetragen, welches zuvor in einem Porzellantiegel unter der Muffel geschmolzen ist. Man steigert alsdann die Temperatur so lange, bis keine unveränderten Theile mehr wahrzunehmen sind und das Aufsteigen von Gasblasen nachlässt. Die Schmelze wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgekocht und mit warmem Wasser ausgewaschen, wobei die Basen zersetzter fremder Silicate sich auflösen, während Zinnoxyd, Kieselsäure und Wolframsäure zurückbleiben. Letztere wird durch Digestion mit Aetzammoniak oder Aetzkali ausgezogen und der Rückstand in gewöhnlicher Weise (S. 482) reducirt. — Von Zinnschlacken kann man auch 25 g mit 10 g Eisenoxyd, 6 g Flussspath und 100 g Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel allmählich bis zur starken Rothgluth erhitzen, diese 1/2 St. erhalten und dann noch 1/2 St. bei Weissgluth schmelzen.

Bei einem Bleigehalte des Probirgutes (z. B. Emaille) erfolgt ein bleihaltiges Zinn, aus welchem durch Behandeln mit Salpetersäure Zinnoxyd abgeschieden, welches ausgewaschen, geglüht und gewogen werden muss (100 Zinnoxyd enthalten 78.68 Zinn), wenn man es nicht durch reducirendes Schmelzen in metallisches Zinn verwandeln will. Im Uebrigen werden Titan- und Wolframverbindungen beim reducirenden und solvirenden Schmelzen verschlackt.

---

2. Capitel.

Nasse Proben.

195. Gewichtsanalytische Proben. Nach denselben wird das Zinn entweder im metallischen Zustande oder als Zinnoxyd (Zinnsäure) bestimmt. Im letzteren Falle sind die Untersuchungsmethoden umständlicher als im ersteren, aber auch genauer. *Methoden.*

1) Bestimmung des Zinnes im metallischen Zustande. Man digerirt 1—5 g Erz kurze Zeit mit verdünntem Königswasser zur Zersetzung fremder Schwefel- und Arsenmetalle (S. 486), glüht den Rückstand in einem Porzellantiegel stark mit Kohle, um metallisches Zinn zu erzeugen, löst dieses in Salzsäure, fällt mittelst eines an einem Kupferdrahte befestigten Knopfes von Zink das Zinn bald in glänzenden Nadeln, bald schuppig, moos- oder schwammartig aus, je nach dem Verhältnisse von Zinnchlorür und Säure, nimmt den Zinkknopf mit dem daran haftenden Zinn heraus, drückt dasselbe nach dem Auswaschen in einer porzellanen Reibschale mit dem Pistill zusammen, trocknet und schmilzt dasselbe mit etwas Stearin im Porzellantiegel zum Korn.[1]) — Auf elektrolytischem Wege lässt sich Zinn aus der Chlorür- und Chloridlösung nach Luckow[2]) als zinnweisser Niederschlag meist mit *Verfahren.*

---

1) B. u. h. Ztg. 1861, S. 170 (Moissenet). 2) Fresen. Ztschr. 19, 13.

mattem Metallglanze abscheiden. Kommt Zinn mit Arsen und Antimon vor, so fällt zuerst Arsen, dann Antimon, dann Zinn. Auch aus der Lösung des Schwefelzinnes in überschüssigen alkalischen Schwefelmetallen wird das Zinn regulinisch gefällt. — Nach Classen und v. Reis lässt sich das Zinn sowohl aus salzsaurer, als auch aus oxalsaurer Lösung (s. Kupfer, S. 238) durch den Strom ausfällen; es darf aber beim Auswaschen der Strom bei saurer Lösung nicht unterbrochen werden, welche Vorsicht bei Anwendung von oxalsaurem Ammoniak wegfällt. Beim Weglösen des Zinnes von der Elektrode bleibt auf letzterer, wie beim Zink (S. 468), ein schwarzer Ueberzug.

Verfahren.

2) Bestimmung des Zinnes als Oxyd (Zinnsäure). Man digerirt 1 g Zinnstein mit verdünntem Königswasser etwa $^1/_2$ Stunde, decantirt, trocknet und schmilzt den Rückstand mit der 4fachen Menge Aetzkali (letzteres in Wasser gelöst, der sehr feingepulverte Zinnstein in die Flüssigkeit gerührt und diese zur Trockne gedampft) in einem in einem Thontiegel stehenden, innen vergoldeten Silbertiegel bei schwacher Rothgluth etwa $^1/_2$ St. lang. Die erkaltete Masse wird mit verdünnter Salzsäure aufgeweicht, zur Trockne gedampft, mit etwas Salzsäure aufgenommen, erwärmt, filtrirt, aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff Schwefelzinn gefällt, dieses ausgewaschen, getrocknet, bei Luftzutritt erhitzt, zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak zur Entfernung der letzten Antheile Schwefelsäure, und das erfolgende Zinnoxyd mit 78.68 Proc. Zinn gewogen. Statt durch Schwefelwasserstoff kann man mittelst einer Zinkstange (S. 487) aus der salzsauren Lösung metallisches Zinn fällen, dieses auswaschen, trocknen, mit starker Salpetersäure behandeln, zur Trockne dampfen, die erkaltete Masse mit verdünnter Salpetersäure anfeuchten, filtriren, auswaschen, trocknen, glühen und das erfolgte Zinnoxyd wägen (S. 481). Blei und Kupfer werden schon anfangs bei der Digestion mit Königswasser entfernt.

Nach einem anderen Verfahren schmilzt man 1 g des mit verdünntem Königswasser, wie oben angegeben, zu digerirenden Erzes mit 3 Thln. Schwefel und 3 Thln. kohlensaurem Natron zusammen in einem bedeckten Porzellantiegel, laugt das entstandene lösliche Schwefelsalz von Schwefelnatrium-Schwefelzinn mit heissem Wasser aus, filtrirt, fällt aus dem Filtrate durch Salzsäure Schwefelzinn aus, leitet Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit, filtrirt und verwandelt das Schwefelzinn, wie oben angegeben, in Zinnoxyd.

Einen Bleigehalt[1]) im Zinn bestimmt man nach Abscheidung des letzteren durch Salpetersäure volumetrisch mit doppeltchromsaurem Kali und Zurücktitriren eines Ueberschusses desselben mit Eisenoxydulsalzlösung (S. 194).

Ungenauigkeit der Proben.

196. Maassanalytische Proben. Es sind mehrere volumetrische Proben, z. B. von Gaultier de Claubry[2]), Hart[3]), Mène[4]), Penny[5]), Schwarz[6]), Streng[7]) u. A. empfohlen, welche darauf beruhen, Zinnchlorür[8]) durch Oxydationsmittel von bekanntem Titer (Chamäleon, saures chromsaures Kali, Jod in Alkohol u. s. w.) in Chlorid zu verwandeln.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1726 (Roux). 2) B. u. h. Ztg. 1847, S. 155. 3) Erdm. J. f. pr. Chem. Bd. 62, S. 378. 4) Dingl. 117, 230. 5) Erdm. J. f. pr. Chem. Bd. 55, S. 208. 6) Schwarz, Maassanalyse 1853, S. 133. 7) Pogg. Ann., Bd. 92, S. 62. 8) Schutz des Zinnchlorürs gegen Oxydation in Fresen. Ztschr. 2, 57; 3, 113; 12, 177; 20, 555.

Alle diese Methoden geben jedoch ungenaue Resultate infolge der Unsicherheit des Aequivalentgewichtes von Zinn und Chrom, der Unreinheit der Oxydationsmittel, besonders aber des Luftgehaltes und Verdünnungsgrades, der Stärke und Menge der zur Auflösung verwandten Säure und der davon abhängigen verschiedenen Oxydirbarkeit des Zinnchlorürs u. s. w. Mulder[1]) hat ein Verfahren zur Umgehung dieser Fehlerquellen angegeben, dasselbe ist aber umständlich; dagegen erhält man durch die neueren Proben von Löwenthal[2]), Strohmeyer[3]) und Lenssen[4]) zufriedenstellende Resultate, und ist die Probe von Letzterem die empfehlenswertheste.

Herstellung der Probeflüssigkeit.

Hat man eine zinnhaltige Flüssigkeit zu untersuchen, so misst man sich zur Probe eine gewisse Menge (5 — 10 ccm) ab; festes in Wasser lösliches Zinnsalz kann in einer bestimmten abgewogenen Menge ($^1/_2$ — 1 g) direct verwandt werden, während dagegen nicht in Wasser lösliche Substanzen durch Salzsäure in Lösung versetzt, und gelingt dies nicht, zuvor auf passende Weise aufgeschlossen werden. So ist z. B. in Säuren unlöslicher Zinnstein (1—5 g und mehr), nachdem er zuvor mit Königswasser etwas digerirt, durch Schmelzen mit 3—4 Thln. Aetzkali im innen vergoldeten Silbertiegel aufzuschliessen (S. 488); auch kann man denselben nach Levol's Methode (S. 483) durch Glühen mit Kohle reduciren und das erfolgende metallische Zinn durch Salzsäure ausziehen. Sollte dies schwierig gelingen und müsste Königswasser angewandt werden, so muss aus der königsauren Lösung das Zinn durch Zink ausgefällt und ersteres dann in Salzsäure gelöst werden, weil die nachstehende Probe die Anwesenheit des Zinnes als Chlorür voraussetzt, weshalb sich ein Auflösen im Kohlensäurestrome (S. 37) empfiehlt.

Hart[5]) erhitzt 1—2 g Zinnstein mit der 4fachen Menge Cyankalium in einem Porzellantiegel während 15—20 Minuten, giesst die Schmelze auf eine Eisenplatte aus, behandelt die Masse mit Wasser, löst den metallischen Rückstand (Zinn und Eisen) in Salzsäure, fällt das Zinn durch Zink und löst dasselbe in Salzsäure auf.

Verfahren.

1) Jodometrische Proben. Man setzt zu der sauren Zinnchlorürlösung einige Tropfen Jodkaliumlösung[6]), dann verdünnten Stärkekleister und lässt tropfenweise eine Lösung von saurem chromsauren Kali mit 0.02—0.01 g festem Salze in 1 ccm aus einer Bürette unter Umrühren so lange zufliessen, bis das ausgeschiedene Jod die Stärke blau färbt, wo dann alles Zinnchlorür in Chlorid umgewandelt ist ($3SnO + Cr_2O_6 = 3SnO_2 + Cr_2O_3$). Die Menge des Chromates, welche von 100 Thln. reinem, in Salzsäure gelöstem Zinn zerstört wird, bestimmt man empirisch (100 Zinn = 83.2 Chromat).

Modification.

Genauere Resultate erfolgen, nach Lenssen, durch Auflösen des Zinnoxydulsalzes oder Chlorürs unter Zusatz von Weinsäure oder weinsaurem Kalinatron in doppeltkohlensaurem Natron, Zusatz von Stärkekleister zur klaren Lösung und Titriren mit Jodlösung bis zum Eintritt einer blauen Färbung ($SnO + 2J + Na_2O = SnO_2 + NaJ$). Die Jodlösung erhält man durch Auflösung von 12.7 g reinem Jod und

1) Liebig's Jahresber. 1858, S. 586. 2) Erdm. J. f. pr. Chem. Bd. 76, S. 484. 3) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 261. 4) Erdm. J. f. pr. Chem., Bd. 78, S. 193, 200. Gräger's Maassanalyse 1866. Mohr, Titrirmethode 1874, S. 311. 5) Dingl. 210, 394. 6) Titrirlösungen von Oxalsäure, oxalsaurem Ammoniak, Chamäleon und Jodkalium sind im Dunkeln aufzubewahren (Fresen. Ztschr. 20, 555).

20—30 g Jodkalium in 1000 ccm destillirtem Wasser. Die Lösung wird dadurch titrirt, dass man eine abgewogene Menge reinen Zinnes in Salzsäure löst, Weinsäure zusetzt, mit doppeltkohlensaurem Natron übersättigt, Stärkelösung hinzufügt und zuletzt Jodlösung aus der Bürette bis zum Blauwerden der Flüssigkeit, wo dann 2 Atome Jod (254) 1 Atom Zinn (118) entsprechen.

Verfahren. 2) Chamäleonprobe.[1] 5—10 ccm Zinnchlorürlösung fügt man zu einer im Kochen befindlichen Lösung von Eisenchlorid mit freier Salzsäure und lässt noch kurze Zeit kochen, wobei aus dem im Ueberschusse vorhandenen Eisenchlorid das Zinnchlorür eine entsprechende Menge Eisenchlorür reducirt ($SnCl_2 + Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 2FeCl_2$), welch letzteres dann, nach gehöriger Verdünnung, in der gelbgefärbten Lösung durch Chamäleonlösung (S. 425) bis zum Röthlichwerden der Flüssigkeit titrirt wird. Der Titer des letzteren wird dadurch bestimmt, dass man 0.2 g frisch gefälltes Zinn im Kohlensäurestrome im Platintiegel in Salzsäure löst, wie eben angeführt mit Eisenchlorid behandelt und die zu titrirende Chamäleonlösung so lange hinzufügt, bis der letzte Tropfen die Flüssigkeit deutlich färbt.

Erfahrungsmässig braucht man zu dem Eisenchlorür immer mehr Chamäleon, als zu der ursprünglichen Menge Zinnchlorür, von der das Eisenchlorür gebildet wurde. Um in dieser Beziehung eine Correction vorzunehmen, nimmt man eine gleiche Menge Wasser, wie Flüssigkeit zum Hauptversuche, fügt soviel Eisenchloridlösung hinzu, bis die entstandene Färbung der von der eisenchloridhaltigen Zinnflüssigkeit nahezu gleicht, fügt tropfenweise Chamäleonlösung zu, bis wieder gleiche Färbung entsteht, zieht dann die hierzu verbrauchte Chamäleonmenge von der bei der Hauptprobe gebrauchten ab und berechnet aus dem Reste den Zinngehalt. 2 Aeq. Eisen entsprechen 1 Aeq. Zinn.

Eisenhaltige Zinnverbindungen löst man in Salzsäure, fällt das Zinn aus der Lösung während etwa 12 Stunden durch Zink, wäscht das Zinn aus, löst es in Salzsäure und verfährt in angegebener Weise.

XI. WISMUTH.

Probirmethoden. **197. Allgemeines.** Für die Untersuchung der Wismutherze — [gediegen Wismuth, Wismuthglanz, Bi_2S_3 mit 81.25 Bi; Tellurwismuth Bi_2Te_3 mit 52 Bi; Nickelwismuthglanz, NiS (Ni_2S_3, Bi_2S_3) mit 10.4 Bi, 22 Ni und 11.7 Co, nach neueren Untersuchungen ein Gemenge von $NiS + Ni_2S_3$ mit Wismuth; Kupferwismuthglanz Cu_2S, Bi_2S_3 mit 62 Bi und 18.9 Cu; Silberwismuthglanz Ag_2S, Bi_2S_3 mit 54.7 Bi und 28.3 Ag; Wismuthocker, Bi_2O_3 mit 89.6 Bi] — giebt der trockene Weg mehr oder weniger genaue Resultate, während

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 117, 261 (Löwenthal und Strohmeyer). Fresen. Ztschr. 1878, S. 495 u. Dingl. 216, 328 (Pellet).

an einfachen maassanalytischen Methoden es fehlt. Gesellen sich zu den eigentlichen Wismutherzen andere Erze, hauptsächlich Kobalt- und Nickelerze, zuweilen Silber-, Zinn-, Blei- und Kupfererze, so genügt für diese und daraus erfolgte Hüttenproducte entweder der trockene Weg (wismuthhaltige Nickel- und Kobalterze, Kobaltspeisen), oder es muss zur Scheidung des Wismuths von damit bei der Schmelzprobe legirten Metallen (Zinn, Kupfer, Blei, Silber, Antimon, Arsen) der nasse Weg angewandt werden (wismuthhaltiges Blicksilber, Bleistein, Abstrich, Glätte, Testasche u. s. w.).

Das Wismuth schmilzt bei 264° C. und verdampft, ohne flüchtiger als Blei zu sein, bei Temperaturen von 1090—1600° C. Beim Erstarren einer Legirung von Wismuth und Blei krystallisirt zuerst fast reines Wismuth aus, während eine bleireichere Verbindung zurückbleibt, welche die Decke des erstarrenden Metalles durchbricht und als flüssige Tropfen auf die Oberfläche tritt. Bei silberhaltigem Wismuth sind die oberflächlichen Wülste silberreicher als die übrige Masse.[1])

---

1. Capitel.

Trockene Proben.

198. Probirmethoden. Diese können abweichen, je nachdem das Wismuth im gediegenen, oxydirten oder geschwefelten Zustande vorkommt und geben um so ungenauere Resultate, je mehr fremde Metalle in der Probesubstanz vorhanden sind.

Auswahl der Probirmethoden.

A. Proben für gediegen Wismutherz.

1) Saigerprobe. Wenngleich diese Probe wegen eines mehr oder weniger grossen Rückhaltes von Wismuthkörnern im Saigerrückstand um so weniger Anspruch auf Genauigkeit zu machen hat, je ärmer das Erz ist, so kann sie doch zweckmässig zur Controle des Saigerprocesses im Grossen dienen.

Anwendbarkeit.

Bis 500 g und mehr haselnussgrosse Erzstücke werden in einen am Boden durchlöcherten Thontiegel gethan, dieser bedeckt in einen zweiten Tiegel zur Aufnahme des ausgesaigerten Wismuths gestellt, die Fugen gut verstrichen, der untere Tiegel bis nahe an seinen Rand mit Asche oder Sand umgeben und der obere Tiegel mit glühenden Kohlen umschüttet, welche man durch ein umgestelltes cylindrisches Eisenblech zusammenhält und mittelst eines kleinen Blasebalges anfacht. Bei anhaltender Rothglühhitze saigert dann das Wismuth aus der strengflüssigeren Gangart aus und gelangt in den unteren Tiegel. Bei zu hoher Temperatur tritt eine Verflüchtigung von Wismuth ein, bei zu niedriger bleibt mehr Metall in den Rückständen, was auch eintritt,

Verfahren.

---

1) Dingl. 198, 258. Erdm. J. f. pr. Chem., Neue Folge 23, 75.

wenn das Erz in zu kleinen Stücken angewandt worden. Tritt bei nicht gut verstrichenen Fugen am Deckel und zwischen oberem und unterem Tiegel Luft zum Erze, so findet eine Oxydation des Wismuths statt. Das aus dem Untersatze genommene und verwogene Wismuth kann dann nach S. 495 auf fremde Metalle untersucht werden.

Schmelzprobe.

2) Schmelzprobe. Dieselbe, auf die unter B. angegebene Weise ausgeführt, giebt genauere Resultate, als die Saigerprobe und gestattet die gleichzeitige Mitbestimmung eines an Schwefel oder Sauerstoff gebundenen Wismuthgehaltes.

B. Proben für geschwefelte oder oxydirte Wismuthverbindungen.

Probirmethoden.

Die hierher gehörigen Proben eignen sich für alle Substanzen, in denen Wismuth gediegen, oxydirt, an Tellur gebunden, geschwefelt oder in allen diesen Zuständen zusammen vorkommt. Ein erfolgendes unreines Wismuthkorn muss auf nassem Wege weiter behandelt werden. Die besten Resultate giebt eine nach Art der Plattner'schen Löthrohrprobe ausgeführte Wismuthprobe.

Verfahren.

1) Probe mit schwarzem Flusse. Man mengt 1 Probirctr. (5 g) Erz in einer Bleitute mit dem 2—3fachen Potasche und Mehl und 50—100 Proc. Boraxglas, versieht das Ganze mit einer starken Kochsalzdecke und verfährt wie bei einer Bleiprobe (S. 186), indem man nach dem Abflammen in der Muffel eine 25—30 Min. lange nicht zu hohe Hitze giebt, weil Wismuth leichter schmilzt und flüchtiger als Blei ist. Damit eine recht leichtflüssige Schlacke entsteht, giebt man einen bedeutenden Boraxzusatz. Diese Probe leidet an denselben Mängeln, wie die Harzer Potaschenprobe (S. 185), aber auch eine Röstreductionsprobe mit Potasche und einem grösseren Mehlzusatze giebt zu wenig Wismuth.

Modification.

Zur Joachimsthaler Schmelzhütte wurden früher die Wismuthproben wie die Bleiproben ausgeführt, gaben aber, namentlich bei sehr armen Erzen, sehr differirende Resultate, was J. Wagner veranlasste, nachstehende bessere Methode einzuführen:

1 Probirctr. (5 g) feingeriebenes Erz wird mit 40 Pfd. (2 g) Soda und 25 Pfd. (1.25 g) Eisendrehspänen bei einer Kochsalzdecke geschmolzen. Man erhält höhere und wenig differirende Wismuthgehalte und die Proben mit Soda sind wohlfeiler, als die mit schwarzem Flusse.

Bei einem Antimongehalte röstet man das Erz und, wenn viel Arsen vorhanden, so glüht man das Probirgut zuvor in einer bedeckten Tute. Im Uebrigen bestimmt man in Nickel- und Kobalterzen einen Wismuthgehalt auf die S. 270 angegebene Weise. Bei einem Bleigehalte des Wismuthkornes wird dasselbe in Salpetersäure gelöst und das Blei nach dem später zu erwähnenden Patera'schen Verfahren (S. 495) als Chlorblei und das Wismuth aus schwach saurer Lösung mittelst eines Bleistreifens metallisch ausgeschieden.

Tellurwismuth giebt bei 1stündigem Schmelzen in mässiger Rothglühhitze mit dem 2fachen geglühten Weinsteine in einem lutirten Tiegel seinen Wismuthgehalt ab. Wird die Tellurkalium enthaltende Schlacke zerrieben, auf einem Filter mit ausgekochtem und wieder

erkaltetem Wasser ausgelaugt, so scheidet sich aus der dunkelrothen Lösung an der Luft graues Tellur aus.

Verfahren.

2) Proben mit Cyankalium. Das Probirgut wird nach H. Rose[1]) in einem nicht zu kleinen Porzellantiegel mit dem 5fachen Cyankalium einige Zeit geschmolzen, worauf man die erfolgenden Metallkörner, rasch mit Wasser ausgesondert, mit wässerigem, dann mit starkem Alkohol auswäscht, bei 100° C. trocknet und wägt. Bei nicht vollständiger Zersetzung des Schwefelwismuthes bleibt ein schwarzes Pulver zurück und das Schmelzen mit Cyankalium muss wiederholt werden. Schwefelwismuth erfordert längere Zeit zum Schmelzen, als z. B. Wismuthoxyd und basisches Chlorwismuth. Am Wismuth haftende Porzellanreste werden durch Salpetersäure blosgelegt und zurückgewogen. — Man mengt 10—20 g Substanz mit gleichem Gewichte Soda und 5—10 g Cyankalium, giebt darauf die $2^1/_2$—3fache Menge Boraxglas, dann eine Kochsalzdecke. — Tamm[2]) schmilzt kupferfreie Erze mit einem Flusse aus 2 Thln. Potasche oder Soda und 1 Thl. Kochsalz unter Zusatz von etwas Cyankalium; von kupferhaltigen Erzen 3 Thle. mit 5 Thln. Potasche oder Soda, 2 Thln. Kochsalz, 1 Thl. Holzkohlenpulver und 2 Thln. Schwefelblumen, wobei sich das Wismuth bei etwa 8 Proc. Verlust mit wenig Kupfer abscheidet und letzteres als Schwefelmetall meist in die Schlacke geht. Bei Anwesenheit von Eisen entsteht kupferreicheres Wismuth; Antimon und Arsen, sowie ein Theil des Bleies gehen in die Schlacke.

Modification.

Verfahren.

3) Probe nach Analogie der Plattner'schen Löthrohrprobe. 1 Probirctr. (5 g) Erz, bei einem grösseren Arsengehalte nöthigenfalls geglüht, wird mit 25—30 Pfd. (1.25—1.5 g) dickem Eisendrahte und 50—200 Pfd. (2.5—10 g) feinem Silber in feinen Schnitzeln oder Körnern in eine Bleitute gethan, mit dem 2—3fachen Potasche und Mehl und 30—50 Pfd. (1.5—2.5 g) Boraxglas bedeckt, eine Kochsalzdecke gegeben, auf diese ein Kohlenstückchen gelegt und nach Art einer Bleiprobe (S. 180) im bedeckten Tiegel unter der Muffel geschmolzen. Hierbei wird Schwefelwismuth theils vom Eisen, theils vom Alkali entschwefelt und giebt mit dem Silber eine Legirung, welche, ohne zu spröde zu sein, sich von dem mit Schwefeleisen überzogenen Eisen mit einiger Vorsicht durch den Hammer trennen lässt. Die Legirung lässt sich sogar ausplatten, wenn auf 1 Thl. Wismuth 3—4 Thle. Silber vorhanden sind. Der nach Abzug des Silbers bleibende Ueberschuss giebt den Wismuthgehalt des Königs an, insofern das Erz nicht selbst einen grösseren Silbergehalt besitzt, der dann besonders bestimmt werden muss. Eine nicht zu grosse Menge als Schwefelkupfer vorhandenes Kupfer wird bei dieser Probe verschlackt; ein Antimongehalt muss durch vorheriges Rösten beseitigt werden, ein Bleigehalt sammelt sich zum grössten Theil im Wismuthsilberkorn an. Bei Anwesenheit von Arsen zeigt sich neben dem weissen Wismuthsilber eine graue Speise, durch Hammerschläge davon zu trennen. Substanzen mit einem grösseren Arsengehalte werden vor dem Schmelzen in einer bedeckten Tute geglüht; solche, welche Ni, Co und Cu im oxydirten Zustande enthalten, müssen zuvor in der Tute mit Schwefel oder Arsen geglüht werden.

1) Pogg. Ann., Bd. 91, S. 104. 2) Dingl. 204, 368.

2. Capitel.

Nasse Proben.

Anwendbarkeit.

199. Allgemeines. Die vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden[1]) haben wegen mangelnder Einfachheit wohl kaum Eingang in die dokimastische Praxis gefunden; auch sind die gewichtsanalytischen Methoden meist complicirt, wenn es auf eine genaue Trennung des Wismuthes von anderen Metallen, z. B. Blei und Kupfer ankommt.[2]) Seltener wird der letztere Weg direct für die Wismuthbestimmung in Erzen und Producten angewandt, als zur Ermittelung des Wismuthgehaltes in einem bei Schmelzproben erhaltenen unreinen Wismuthkönige. Die häufigsten Verunreinigungen in demselben sind Blei, Kupfer, Silber und Zinn.

200. Wismuthbestimmung in Nichtlegirungen.

Verfahren.

1) Bestimmung als Oxyd. Von solchen Substanzen (Erze, Testasche u. s. w.) löst man 2—3 g in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, fügt zur Abscheidung von Blei etwas Schwefelsäure hinzu, dampft wieder zur Trockne, löst in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, filtrirt, fügt zum Filtrat kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss, wobei sich Kupfer löst, Wismuth aber gefällt wird, filtrirt, wäscht das kohlensaure Wismuthoxyd aus, trocknet, glüht dasselbe und wägt das Wismuthoxyd mit 89.65 Proc. Wismuth. Bei viel Wismuth muss der Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak so oft wieder gelöst und gefällt werden, bis sich keine Blaufärbung von Kupfer mehr zeigt.

Verfahren.

2) Bestimmung als Metall. Bei zinn- und bleifreier Substanz versetzt man dieselbe in salzsaure Lösung und fügt zu derselben viel Wasser, wobei das Wismuth als Oxychlorid (Bi Cl O mit 80.17 Bi) niederfällt. Nach längerem Stehenlassen filtrirt man, wäscht den Niederschag mit kaltem Wasser aus, trocknet, erhitzt das Filter nebst Niederschlag in einem Porzellantiegel bis zum Veraschen des ersteren, schmilzt mit der 5fachen Menge Cyankalium, behandelt die Schmelze mit Wasser (beim Erscheinen schwarzer Theilchen neben dem Metalle muss nochmals mit Cyankalium geschmolzen werden), giesst die Lösung von dem Metalle ab, wäscht mehrmals mit heissem Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet bei 100° C. oder im Exsiccator und wägt (S. 493). — Hat man eine salpetersaure oder schwefelsaure Lösung (letztere gestattet die Abscheidung eines Bleigehaltes), so stumpft man einen zu grossen Ueberschuss der Säuren mit Ammoniak oder kohlensaurem Natron ab, setzt eine Lösung von Chlornatrium hinzu, verdünnt stark mit Wasser und behandelt das niedergeschlagene Oxychlorid wie angegeben. — Auf elektrolytischem Wege scheidet sich nach Luckow Wismuth aus den etwas freie Salpetersäure enthaltenden Lösungen regulinisch unter Absetzung von etwas Superoxyd am positiven Pol ab, aus unlöslichen Wismuthverbindungen aber als schwarze Masse. Nach Classen und

---

1) Fleischer's Titrirmethode 1876, S. 87. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 2051 (Muir). Fresen. Ztschr. 1874, S. 61 (Buisson). Mitchell, practical assaying 1868, p. 643 (Pearson). Fresen. Ztschr. 20, 559 (Kuhara). 2) Post, chem.-techn. Analyse 1881, 1. Abth., S. 381.

v. Reis[1]) lässt sich das Wismuth durch den galvanischen Strom aus saurer, sowie aus mit oxalsaurem Ammoniak (s. Kupfer, S. 238) oder weinsaurem Kali versetzter Lösung fällen; es ist aber schwierig, das Metall als compacte Masse auf Platin abzuscheiden. Es muss eine grosse Fläche vorhanden sein und die Schale bis zum Rande gefüllt werden. Um das reducirte Metall vor Oxydation zu schützen, müssen die letzten Spuren Wasser durch reichliches Auswaschen mit Alkohol und wasserfreiem Aether entfernt werden. Lösen sich hierbei Metalltheilchen ab, so sind dieselben auf ein gewogenes Filter zu bringen.

201. Wismuthbestimmung in Legirungen. Folgende einfachere Methoden können zur Anwendung kommen.

Methoden.

1) Ullgreen's Verfahren für Blei, Kupfer und Zinn enthaltendes Wismuth.[2]) Man erwärmt das zerkleinerte spröde Wismuthkorn mit reiner Salpetersäure, filtrirt entstandenes Zinnoxyd ab, wässert dasselbe mit Weingeist aus, trocknet und wägt (S. 488). Antimon verhält sich ähnlich wie Zinn. Zum weingeistigen Filtrate fügt man kohlensaures Ammoniak im Ueberschusse, trennt die ammoniakalische Kupferlösung vom Niederschlage (kohlensaures Wismuth- und Bleioxyd) durch Filtriren, dampft das Filtrat mit etwas Schwefelsäure ab und fällt nach der schwedischen Methode (S. 229) das Kupfer durch Eisen. Die gut ausgesüssten kohlensauren Salze löst man in einem Kolben noch feucht in Essigsäure auf und stellt in die Flüssigkeit einen blanken Bleistreifen so ein, dass derselbe durch die ihn ganz bedeckende Flüssigkeit vor dem Luftzutritt geschützt wird. Das verschlossene Gefäss bleibt einige Stunden zur Fällung des Wismuthes durch Blei stehen. Die Reaction ist beendigt, wenn ein in die Flüssigkeit gehaltener blanker Bleistreifen keinen Ueberzug mehr erhält. Man wässert dann das Wismuth im Kolben wiederholt durch Decantiren mit gekochtem und wieder erkaltetem Wasser aus, füllt den Kolben ganz mit Wasser, hält über dessen Mündung eine Tassenschale, kippt ersteren um, lässt sich das Wismuth nebst Bleistreifen in die Tassenschale entleeren, zieht den noch theilweise mit Wasser gefüllten Kolben seitlich aus der Schale weg, entfernt alles Wismuth vom Bleistreifen, spült letzteren nochmals ab, trocknet das Wismuth wie bei der schwedischen Kupferprobe (S. 230) rasch bei höchstens 120° C. und wägt. Ein Bleigehalt ergiebt sich schliesslich aus dem Gewichtsverluste des ursprünglich angewandten Königs, nachdem Zinn, Kupfer und Wismuth in Rechnung gekommen.

Ullgreen's Methode.

2) Patera's Methode[3]) für silber- und wismuthhaltiges Blei (Werkblei). Man löst in verdünnter Salpetersäure, fügt zur Bildung von Chloriden einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu, versetzt die Lösung mit starkem Weingeist, bringt das ausgeschiedene Chlorsilber und Chlorblei auf ein gewogenes Filter, süsst mit Weingeist aus, trocknet und wägt, treibt dann die Masse auf einer Kapelle mit etwas Blei ab und findet so direct das Silber. Dieses wird auf Chlorsilber umgerechnet (75.27 Ag = 100 AgCl), dessen Gewicht, von dem des Chlorbleies und Chlorsilbers zusammen abgezogen, das Gewicht des Chlorbleies (mit 74.47 Pb = 80.23 PbO) ergiebt, aus welchem sich der Bleigehalt

Patera's Verfahren.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, 14, 1626. 2) Berzelius' Jahresber. Bd. 20, Heft 2. 3) Bericht über die erste allgem. Versamml. d. Berg- u. Hüttenmänner in Wien. Wien 1859, S. 94.

berechnen lässt. Aus der weingeistigen Lösung fällt man das Wismuth durch kohlensaures Ammoniak, glüht den ausgesüssten und getrockneten Niederschlag und bestimmt das Wismuth als Oxyd. Ein in dem ammoniakalischen Filtrate vorhandener Kupfergehalt kann nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure durch Eisen ausgefällt werden.

Combin. nasser und trockener Weg.

3) Verfahren zur Untersuchung von bleihaltigem Wismuth. Man löst in einem Kolben die ausgeplattete Legirung in verdünnter Salpetersäure, engt mit etwas Schwefelsäure ein, bis dieselbe zu verdampfen beginnt, verdünnt die abgekühlte Masse mit Wasser, filtrirt das schwefelsaure Bleioxyd ab, süsst aus, trocknet und glüht, wonach sich dann im Sulfat der Bleigehalt berechnen lässt (100 PbO, SO_3 enthalten 68.3 Pb), insofern man ersteres nicht gleich mit Potasche, Mehl und Eisen (S. 180) auf Blei verschmilzt. Aus dem bleifreien Filtrate fällt man durch kohlensaures Ammoniak kohlensaures Wismuthoxyd, welches nach dem Aussüssen und Trocknen mit Potasche und Mehl bei einer Kochsalzdecke etwa $1/4$ Stunde in der rothglühenden Muffel geschmolzen wird, wobei ein Wismuthkönig erfolgt. Oder man verdünnt die salpetersaure Lösung stark mit Wasser, wobei aber noch keine Trübung entstehen darf, fällt das Wismuth durch einen blanken Bleistreifen aus der schwach sauren Lösung, süsst das niedergeschlagene pulverige schwarze Wismuth erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet bei höchstens 120° C. und wägt.

XII. QUECKSILBER.

Probesubstanzen.

202. Allgemeines. Das Quecksilber kommt vor: metallisch, zuweilen mit etwas Silber, als Amalgam in Verbindung mit Silber in verschiedenen Verhältnissen mit 5—73.5 Proc. Hg, als Selenquecksilber Hg_6Se_5 mit 75.2 Hg, als Quecksilberhornerz HgCl mit 84.9 Hg, hauptsächlich aber als Zinnober HgS mit 86.2 Hg, und dieser zuweilen im Gemenge mit bituminösen und erdigen Stoffen (Lebererz, Corallenerz, Branderz u. s. w.). Manche Fahlerze (S. 201) enthalten 2 bis 15 Proc. Hg. Quecksilberhaltige Kunstproducte entstehen bei der Amalgamation (Gold- und Silberamalgam, Amalgamirrückstände).

Für diese Producte werden seltener Proben auf nassem, als auf trockenem Wege ausgeführt. Die vorgeschlagenen maassanalytischen Proben[1]) haben wegen ihrer Complicirtheit vor den gewichtsanalytischen keine Vorzüge oder sind, weil sie die Abwesenheit anderer Metalle erfordern, nicht allgemein anwendbar. Eine Probe auf Zinnober wird zuweilen in der Weise angestellt, dass

1) Mohr, Titrirmethode 1874, S. 296, 318, 436, 438, 441. Fresen. Ztschr. 2, 299. Oest. Ztschr. 1881, Nr. 4 (Balling). Ann. d. Chem. u. Pharm. 85, 289, 307 (Liebig). Pogg. Ann. 92, 73 (Streng). Ann. d. Chem. u. Pharm. 110, 176 (Hempel). Scheerer, Lehrb. d. Chem. 1, 511 (Scheerer). Dingl. 169, 202 (Personne). Muspratt's Chem. 5, 1296.

man das Erz, z. B. 10 g, in einer Glasretorte erhitzt und aus dem Sublimate etwa vorhandenes metallisches Quecksilber durch Salpetersäure weglöst.

---

1. Capitel.

Trockene Proben.

203. Allgemeines. Bei den Proben auf trockenem Wege werden zur Verflüchtigung des Quecksilbers die Substanzen entweder für sich (Gediegen Quecksilber, Amalgam) oder zum Freimachen des Quecksilbers (Zinnober, Hornquecksilber) mit Zuschlägen (schwarzem Fluss, Kalk, Eisenfeile, Holzkohlenpulver, Bleiglätte) in Retorten aus Glas, Thon oder Eisen, in Röhren oder Tiegeln einer Destillation unterworfen. Die entwickelten Quecksilberdämpfe werden entweder, was genaue Resultate giebt, an Gold gebunden (Eschka's Probe) oder durch Einleiten in Wasser oder einen nassen Leinensack condensirt; auch kann man sich der S. 80 angegebenen Condensatoren bedienen. Von Proben der letzteren Art empfiehlt sich besonders die Rose'sche. Wo viele Proben anzustellen sind, hat man sich zur Erhitzung der Retorten wohl eines kleinen Galeerenofens bedient (Idria[1]), Taf. VII, Fig. 143).

Theorie.

Zur Bindung des Schwefels im Zinnober wendet man zweckmässiger Alkalien[2]), namentlich Potasche und Mehl oder schwarzen Fluss, dessen Kohlenstoffgehalt die Entschwefelung befördert (S. 141), an, als Aetzkalk oder Eisen, weil letztere zur vollständigen Zerlegung des Zinnobers eine höhere Temperatur erfordern, bei welcher sich leicht Schwefelquecksilber in Substanz sublimirt, wenn man sich nicht eines zweckmässig construirten Apparates bedient.

Je ärmer die Erze, desto mehr Probirgut muss man nehmen und desto ungenauer fallen die Proben aus. Glowacki[3]) hat zur Bestimmung der Quecksilberverluste Mischungen von metallischem Quecksilber und Schwefel gemacht, diese mit Kalk einer Destillation in Retorten unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten:

Quecksilb.-Verluste.

Nr.	Quecksilbergehalt.	Ausbringen im günstigsten Falle.	Ausbringen im ungünstigsten Falle.
	Proc.	Proc.	Proc.
1	0.01— 0.1	47	0
2	0.1 — 0.2	59	41
3	0.2 — 0.5	91	62
4	0.5 — 6	93	86
5	6 —24	98	95
6	24 —48	98	96
7	48 —86	97	95

1) B. u. h. Ztg. 1854, S. 394. 2) Berthier, in Karst. Arch. 1. R. 19, 256. 3) Ann. d. min., 1. livr. de 1854, p. 31. B. u. h. Ztg. 1854, S. 357.

Danach sind die Differenzen bei Erzen mit 1—4 Proc. Quecksilber schon sehr gross.

Beispiel. Zu Almaden[1]) hat man bei der Destillation in Retorten im Vergleich zur Eschka'schen Goldamalgamprobe viel niedrigere Resultate erhalten. Die grössten Verluste zeigten Erze mit bis 0.1 Proc. Gehalt = 75 Proc., bei 0.1—0.2 Proc. = 62 Proc., bei 0.2—0.5 Proc. = 30 Proc., bei 0.5—0.75 Proc. = 22 Proc., bei 0.75—1 Proc. = 16 Proc., bei 1—12 Proc. = 12 Proc., bei 12—25 Proc. = 7 Proc., bei 25 bis 40 Proc. = 5 Proc., bei 40—70 Proc. = 3 Proc. und bei 70 bis 100 Proc. = 3.5 Proc. Verlust.

Vorbereitung sehr armer Erze. Sehr arme Erze werden nach Berthier[2]) auf die Weise zweckmässig vorbereitet, dass man 50—100 g und mehr mit Königswasser digerirt, den Rückstand gut aussüsst, die Flüssigkeit zur Trockne dampft und den Quecksilberchlorid enthaltenden Rückstand mit Zuschlägen einer Destillation unterwirft. Da die Chlorverbindungen des Quecksilbers weit flüchtiger sind, als die Schwefelverbindungen, so bedarf es, um die Sublimation unzersetzten Chlorides zu verhindern, eines innigen Zusammenreibens der Masse mit der 3fachen Menge schwarzen Flusses. Noch wirksamer ist es, beide Substanzen unter Zusatz von Wasser zusammen zu reiben und die Masse dann wieder zu trocknen. Bestand die Gangart hauptsächlich aus Kalk, so zieht man diesen zweckmässig vor der Behandlung mit Königswasser durch mässig starke Essigsäure aus.

Einwirkung flüchtiger Substanzen. Zur Zerlegung des Zinnobers, welchem andere flüchtige Substanzen, wie Arsen, Schwefelarsen u. s. w. beigemengt sind, bedient sich Berthier[3]) der 4—5fachen Menge Bleiglätte. Schon bei mässiger Hitze verflüchtigt sich das Quecksilber vollständig, der daran gebundene Schwefel wird in schweflige Säure verwandelt und Schwefelarsen giebt mit der Glätte eine schlackige Masse. Damit die Retorte vor beendigter Operation nicht von der Bleiglätte zerfressen wird, muss man sie nur allmählich und mässig erhitzen. Quecksilberchlorid wird von Bleiglätte nicht verändert und verflüchtigt sich beim Erhitzen unzersetzt. Bei Zusatz von Kohle reducirt sich das Chlorid nur zu sich ebenfalls sublimirendem Chlorür, so dass das beste Mittel zur Zerlegung der Quecksilberchloride schwarzer Fluss ist.

Das bei der Destillation erfolgende Quecksilber kann geringe Mengen von Blei, Wismuth, Zink, Zinn, Quecksilberoxyd u. s. w. enthalten, welche nur durch Anwendung chemischer Mittel zu beseitigen sind.[4])

Verfahren. **204. Destillationsprobe im Tiegel mit Golddeckel nach Eschka.**[5]) Man wägt bei bis 1procentigen Erzen 10 g, bei 1 bis 10proc. 5 g, bei 10—30proc. 2 g und bei über 30proc. 1 g und weniger in einen Porzellantiegel mit abgeschliffenem Rande ein, mengt das Erz vorsichtig mit der halben Menge ausgeglühter Eisenfeile und etwas Mennige (nach Teuber) mittelst eines Hornlöffels, welcher zugleich das Maass für die Menge der zuzusetzenden Eisenfeile ist, und giebt bei

---

1) B. u. h. Ztg. 1879, S. 390. 2) Ann. d. min., 4. sér. III, 820. Bgwfd. 7, 430. 3) Ann. d. min., 3. sér. XIX, 706. Bgwfd. 5, 127 (Berthier). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 498 (Atwood). 4) Vollständige Analyse von Quecksilber in Fresen. Ztschr. 2, 343. 5) Oest. Ztschr. 1872, Nr. 9 (Eschka); 1881, Nr. 37 (Zdráhal).

bitumenarmen Erzen noch eine etwas dicht zu drückende, 5—10 mm starke Decke von Eisenfeile, welche man bei bitumenreicheren Substanzen durch Mennige ersetzt, deren Sauerstoff das Bitumen verbrennen soll, welches sonst Destillationsproducte liefert, die dem Spiegel des verdichteten Quecksilbers ein mattes Aussehen geben. Bei sehr bitumenreichen Substanzen, z. B. Stupp, lässt sich trotz der Beimengung von Mennige das Absetzen einer öligen grünlichgelben Schicht auf dem Quecksilber nicht vermeiden und muss dieselbe vorsichtig mit Aether abgespült werden. Da 1 g reiner Zinnober 0.862 g Quecksilber enthält und zur Zersetzung stöchiometrisch 0.241 g Eisenfeile erfordert, so reicht die obige Menge davon vollkommen aus. Man legt sodann auf den Tiegel einen tarirten, gut passenden, stark vertieften Golddeckel von etwa 5 cm Durchmesser und 12—15 g Gewicht, thut in die Vertiefung Kühlwasser, erhitzt den Tiegel nur am Boden über einer Weingeist- oder Gasflamme etwa 10 Min., ergänzt nöthigenfalls das Wasser, nimmt nach der angegebenen Zeit den Deckel nach dem Erkalten mit freier Hand ab, giesst das Wasser aus, wischt den Deckel mittelst eines Handtuches gut aus, spült, wenn infolge eines grösseren Bitumengehaltes der Quecksilberspiegel unterhalb des Deckels matt erscheint, über einer Porzellanschale die fremde Schicht mit Aether ab und trocknet den Deckel 2—3 Min. im Wasser- oder Luftbade oder dadurch, dass man die zur Erhitzung benutzte Lampe auslöscht, den nahezu erkalteten Deckel seines Wasserinhaltes entleert, mittelst eines Handtuches gut auswischt und denselben 1 bis höchstens 2 Min. umgekehrt auf den noch warmen Tiegel legt, wobei wegen der kurzen Zeitdauer nur ein unwesentlicher Quecksilberverlust entstehen kann. Sollte bei reichen Erzen oder zu reichlicher Einwage etwas von dem dünnflüssigen Amalgame beim selten erforderlichen Abspülen des Deckels mit Aether in die Porzellanschale abfliessen, so muss dasselbe in die Höhlung des Deckels zurückgegossen werden, wo es dann vom Golde aufgenommen wird. Diese unangenehme Procedur lässt sich aber umgehen, wenn man z. B. bei reichen Geschicken die Einwage nicht zu gross nimmt. Der im Exsiccator auf dem Porzellantiegel erkaltete Deckel wird direct auf die Wagschale gebracht und nur dann, wenn das Herabfallen von Amalgamtropfen zu befürchten ist, auf einem tarirten Porzellantiegel gewogen.

Vorsichtsmaassregeln.

Zur Erzielung möglichst genauer Resultate empfiehlt Zdráhal nachstehende Vorsichtsmaassregeln:

1) Verhütung eines Quecksilberverlustes:

a) Durch genaues Aufsetzen des Golddeckels und Andrücken desselben mit den Fingern, damit zwischen diesem und dem Tiegelrande kein leerer Raum bleibt.

b) Durch passendes Trocknen des Deckels in obiger Weise.

2) Verhinderung eines Herabfallens von Quecksilbertropfen, was bei richtiger Einwage nicht zu fürchten ist.

3) Vollständige Condensation der Quecksilberdämpfe durch öfteres Ersetzen des Condensationswassers in dem hinreichend ausgetieften Deckel.

4) Vollständige Entfernung des Condensationswassers durch sorg-

fältiges Auswischen der Deckelhöhlung und des Deckelrandes nach dem Ausgiessen des Wassers mit einem weichen Handtuche.

5) Vollständige Zersetzung des Zinnobers durch obige hinreichende Eisenmenge, Anwendung einer hinreichend hohen Temperatur, so dass der Tiegelboden über einer Berzelius'schen Spiritus- oder Gaslampe erglüht, bei etwa 10 Min. Zeit zum Erhitzen, wobei man, wohl unter Benutzung einer Sanduhr, erst allmählich erhitzt und erst nach 5 Min. die Temperatur bis zum Erglühen des Bodens steigert.

6) Nicht zu feuchte, gut zu verreibende Proben, weil eine zu reichliche Wasserverdunstung der vollständigen Amalgamation nachtheilig ist und leicht Beschickungstheile mitgerissen werden.

7) Möglichst genaues Ein- und Auswägen, ersteres auf einer Schliegwage mit 1 mg Ausschlag bei 50 g Belastung, das Auswägen des Deckels auf einer Wage mit grösseren Wagschalen mit 0.2 mg Ausschlag, wobei derselbe nicht auf dem Porzellantiegel liegend gewogen zu werden braucht, sondern, wenn ein Herabfallen von Tropfen nicht zu befürchten ist, nach der Trocknung und Abkühlung direct auf die Wage gelegt werden kann.

Diese einfache und genaueste von allen bekannten Quecksilberproben erfordert zur Durchführung kaum mehr als $^1/_2$ St. Zeit, ist, wenn einmal ein Golddeckel vorhanden, billig, einer allgemeineren Anwendung fähig sowohl für reiche als arme, bitumenfreie und bitumenhaltige Substanzen und die Abnutzung des Deckels bei gehöriger Vorsicht während des Ausglühens ist verschwindend klein.

Beispiel. Zu Idria erhielt man beim Erhitzen von 10 g der ärmsten Erze, welche nicht unter 0.02 Proc. Quecksilber enthalten, nur 0.005 Proc. Quecksilberverlust, also erfolgten statt 0.2 Proc. Hg 0.195 Proc.; 30procentige Erze gaben bei 0.5 g Einwage 29.88 Proc. Hg, 40procentige 39.82 Proc. Auch stimmen dieselben von verschiedenen Probirern angestellten Proben gut. Der jährliche Goldverlust eines Deckels beträgt nicht mehr als 0.1 g und wird derselbe, wenn letzterer seine Form nicht verliert, viele Jahre gebraucht. Mit 8 Tiegeln und Deckeln werden täglich 24—30 Proben mit Leichtigkeit ausgeführt.

Modificationen. Zur Erkennung von Quecksilbermengen unter 1 mg ist der Quecksilberspiegel wegen der verhältnissmässig zu grossen Deckeloberfläche kaum noch wahrzunehmen und empfiehlt es sich nach Teubner[1]) zur Erkennung von noch $^1/_{10}$ mg Quecksilber und weniger einen Porzellantiegel mit auflutirtem conischem Porzellandeckel anzuwenden, aus dessen Spitze sich ein 1 mm weites Porzellanröhrchen erhebt, auf welches mit Hülfe eines Halters ein mit Wasser gefülltes Goldschälchen gestellt wird. Man mengt die getrocknete Substanz mit geglühter Eisenfeile und etwas Mennige, bedeckt das Gemenge in dem Tiegel noch mit Mennige, dann mit Eisenfeile, setzt den conischen Deckel auf, lutirt mit Kalkbrei, stellt das Goldschälchen auf und erhitzt den Tiegelboden kaum bis zum Glühen, wo sich dann das verflüchtigte Quecksilber als eng begrenzter Metallspiegel am Golddeckel zeigt. Etwa vorher kommende Wassertröpfchen sind mit Fliesspapier wegzusaugen. Bringt man auf den

1) Oest. Ztschr. 1879, S. 423. Dingl. 239, 301.

Spiegel ein Tröpfchen Salpetersäure, verdampft dieselbe auf dem Wasserbade und betupft die Stelle mit einem Streifchen Filtrirpapier, welches mit verdünnter 1 procentiger Jodkaliumlösung befeuchtet ist, so entsteht rothes Quecksilberjodid.

Biewend[1]) weist geringe Mengen Quecksilber mittelst der Goldamalgamprobe dadurch nach, dass er die mit dem doppelten Volum feinzertheilten, aus Kupfervitriollösung durch Eisen gefällten Kupfers gemengte Substanz in ein 15 mm weites Proberöhrchen thut und in dasselbe ein spiegelblank polirtes, an einer wellenförmig gebogenen stählernen Uhrfeder angenietetes 1 mm dickes Goldplättchen bis dicht über das Gemenge schiebt, wobei ersteres in seiner Lage durch die gegen die Wände drückende Uhrfeder festgehalten wird. Man erhitzt das Glasröhrchen vorsichtig bis zum Rothglühen, so dass das Goldplättchen nicht zu heiss wird, nimmt dasselbe heraus, wäscht mit Alkohol ab und erkennt das Quecksilber an den weissen Flecken. Das nach dem Ausglühen matt erscheinende Goldplättchen wird auf eine ebene Holzunterlage gelegt, mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet und mit einer dicken stählernen Stricknadel darüber gestrichen, worauf es zur Probe wieder tauglich ist.

Ein ähnliches Verfahren ist schon früher von Küstel[2]) angegeben, welcher ins vordere Ende der Röhre eine Goldspirale legt und das Erhitzen der ersteren vor dem Löthrohre vornimmt.

205. Destillationsproben in Röhren.

Destilliren in Röhren.

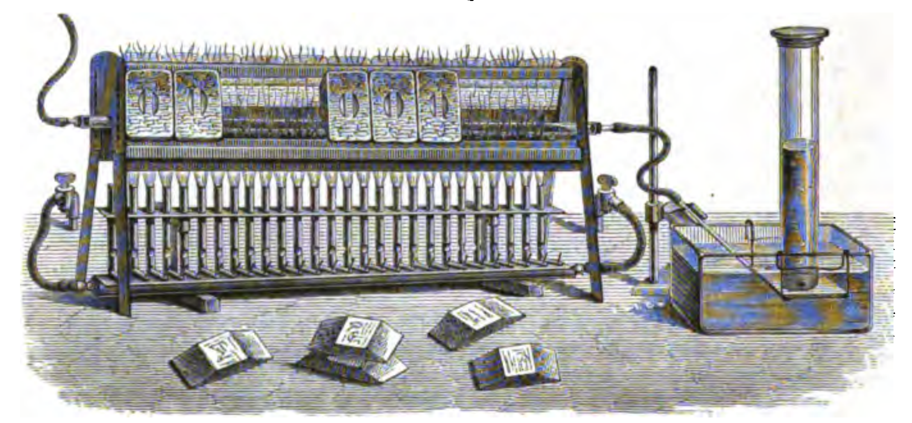
1) Verfahren von Rose[3]), Erdmann und Marchand.[4]) Nach Art einer organischen Analyse bringt man an das hintere zugeschmolzene Ende einer 315—470 mm langen und 10—15 mm weiten Röhre von schwerschmelzigem Glase eine etwa 30—50 mm lange Magnesitlage (oder Kreide mit gleicher Menge doppeltkohlensaurem Natron), davor eine Schicht wasserfreien Aetzkalk, dann das innige Gemenge von Erz mit überschüssigem gebranntem Kalk, davor Kalk, mit welchem man den Mischungsmörser ausgerieben hat, davor reinen Kalk und zu vorderst einen losen Asbestpfropf. Die am offenen Ende in einem stumpfen Winkel gebogene und zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre taucht mit dieser eben in in einem Kolben enthaltenes Wasser. Beim allmählichen Erhitzen der Röhre von hinten nach vorn durch glühende Kohlen in einem organischen Verbrennungsofen[5]) (Fig. 84, S. 502) entwickeln sich Quecksilberdämpfe, welche sich theils im gebogenen Röhrenende, theils im Wasser condensiren. Nach beendigtem Processe schneidet man ersteres ab, spült darin haftendes Quecksilber in den Kolben, schüttelt dessen Inhalt um, lässt einige Zeit stehen, giesst das klare Wasser ab, schüttet das Quecksilber in einen gewogenen Porzellantiegel, nimmt noch vorhandenes Wasser mit Löschpapier weg und trocknet nöthigenfalls noch unter einer Glocke über Schwefelsäure oder bei 100° im Luftbade. Die aus dem Magnesit u. s. w. entwickelte Kohlensäure verhütet eine Oxydation des Quecksilbers. Dieses Verfahren giebt genaue Resultate.

1) Dingl. 239, 302. 2) B. u. h. Ztg. 1874, S. 70. 3) Pogg. Ann. 110, 546. 4) Erdm. J. f. pr. Chem. 31, 385. 5) Die Glasröhre ist am hinteren Ende links geschlossen und am vorderen Ende nach unten gebogen und in eine Condensationsvorrichtung mündend zu denken.

Destilliren in Oefen.

2) Altes Verfahren zu Idria.[1]) Von jeder Erzpost werden 8 Proben genommen, jede zu 1 Probirctr. ($^1/_4$ Pfd. Civilgewicht) mit 2—3 Löffeln gepulvertem Kalke beschickt und in 8 eisernen Röhren eines Galeerenofens (Taf. VII, Fig. 143—145) erhitzt, nachdem die Vorlagen angefügt und die Zwischenräume sorgfältig lutirt. Die dem Feuerungsraume und Fuchse näher gelegenen Röhren geben erfahrungs-


Fig. 84.



mässig ein geringeres Ausbringen, als die mittleren Röhren, weshalb man erstere gar nicht beschickt. Sobald die leeren Röhren stark rothglühen, sieht man den Process als beendigt an. Das aus den nicht gekühlten Vorlagen ausgegossene Quecksilber wird von jeder Probe gewogen und von 8 Proben der Durchschnitt genommen. Diese Probe giebt im Vergleiche zur Eschka'schen (S. 498) grosse Verluste[2]) (S. 498).

Verfahren.

206. Destillationsproben in Retorten. Von Erzen mit gediegen Quecksilber oder von Amalgam wägt man 5—10 g ab und behandelt dieselben ohne Zuschläge; von Zinnobererzen nimmt man je nach der Reichhaltigkeit derselben 100—1500 g, mengt das Erz innig mit der Hälfte oder dem gleichen Gewichte schwarzen Flusses in einer gläsernen, thönernen oder eisernen Retorte, letztere aussen mit Thon beschlagen und mit einem abschraubbaren Halse versehen, bedeckt das Gemenge mit schwarzem Flusse, reinigt den Hals mittelst einer Federfahne und erhitzt allmählich über einer Feuerung, über Kohlenfeuer oder im Windofen, bis zur mässigen Rothgluth. Zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe lässt man den Retortenhals soeben in in einem Becherglase befindliches Wasser tauchen und umwickelt denselben mit einem stets nass zu haltenden Leinwand- oder Papierstreifen, dessen Ende in Wasser eintaucht. Auch wendet man wohl einen am Retortenhals angebundenen, im Wasser liegenden leinenen Sack als Vorlage an. Hört die Bildung von Quecksilbertröpfchen in der Vorlage auf, so reinigt

1) Ann. d. min., 1. livr. de 1854, S. 31. B. u. h. Ztg. 1854, S. 394. 2) B. u. h. Ztg. 1854, S. 357.

man den Retortenhals durch Klopfen und Auskehren mit einer Federfahne von anhaftendem Quecksilber, lässt dasselbe zusammenfliessen, was durch Aufklopfen oder Zusammenreiben mit etwas Kalkmehl und Wasser befördert wird, thut dasselbe in ein tarirtes Bechergläschen, nimmt mittelst Löschpapieres oder gebrannten Kalkes noch vorhandenes Wasser vollständig weg und wägt. Bei gerathenen Proben stimmen Probe und Gegenprobe und im Halse der Retorte befindet sich kein unzersetzter Zinnober, was sonst auf eine gegebene zu hohe Temperatur deutet. Wegen unvollständigerer Zersetzung des Zinnobers, statt durch schwarzen Fluss, durch Kalk ($^1/_2$ bis gleiches Gewicht) oder Eisenfeile (25—50 Proc.) bei der dann erforderlichen starken Rothglühhitze fallen die Resultate bei diesen Zuschlägen leicht ungenauer aus.

Beispiele.

Zu Almaden[1]) stellt man Destillationsproben mit gleichem Gewichte Aetzkalk und $^1/_{10}$ Soda vom Erz in Glasretorten an. Die Genauigkeit der Resultate nimmt mit dem Gehalte ab. Das beste Ausbringen erfolgt bei Erzen mit 10—40 Proc. Quecksilber, von da bis 70 Proc. ist dasselbe geringer und darüber hinaus am geringsten.

Ungarische Fahlerze[2]) werden roh mit der gleichen Menge Eisenbohrspänen, geröstete gleichzeitig mit einer gleichen Menge Bleioxyd in Glasretorten, die auf Thonscherben ruhen, in einem kleinen Galeerenofen erhitzt. Man trennt demnächst den Retortenhals durch einen Schlag ab, wäscht das Quecksilber aus demselben mit einem Wischer aus Hasenpelz aus, vereinigt dasselbe zu einer Masse und wägt. Zu Stefanshütte[3]) befolgt man die Modification, dass man 6 g Fahlerzmehl mit 36 g Eisenfeile in einer kleinen Glasretorte mit langem Halse im Galeerenofen über Kohlenfeuer 1 St. erhitzt, wobei der Hals der Retorte verstopft ist. In demselben, durch Luft gekühlt, condensirt sich der Quecksilberdampf. Der Hals wird dann abgesprengt und, wie vorhin angegeben, weiter verfahren.

---

2. Capitel.

Nasse Proben.

Verfahren.

207. Gewichtsanalytische Proben. Man kann das Quecksilber als Metall, als Chlorür oder als Schwefelmetall bestimmen.

A. Bestimmung des Quecksilbers als Metall.[1]) Man zersetzt 1 g Zinnober durch Königswasser, treibt die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure völlig aus, kocht die Quecksilberchloridlösung mit einem Ueberschusse von Zinnchlorürlösung, giesst die klare Flüssigkeit von den ausgeschiedenen und durch nochmaliges Erhitzen von Zinnchlorür und etwas Salzsäure zu vereinigenden Metallkügelchen ab, erwärmt nochmals mit etwas Zinnchlorür und einigen Tropfen Salzsäure, wäscht das Quecksilber anfangs mit salzsäurehaltigem,

1) Leoben. Jahrb. 1879, Bd. 27, S. 65. 2) B. u. h. Ztg. 1866, S. 24, 262. 3) Oest. Ztschr. 1880, Nr. 52, S. 640.

dann mit reinem Wasser durch Decantiren aus, giesst dasselbe in einen kleinen tarirten Porzellantiegel, entfernt den grössten Theil des adhärirenden Wassers durch Fliesspapier, trocknet im Schwefelsäureexsiccator (S. 134) und wägt. Statt durch Königswasser kann der Zinnober auch durch Salzsäure und chlorsaures Kali zersetzt werden; man muss dann nur später das überschüssige Chlor durch vorsichtiges Erwärmen entfernen. Salzsäure[1]) allein zersetzt den Zinnober mehr oder weniger je nach ihrer Concentration. Zur Erzielung genauer Resultate ist bei dieser Probe grosse Vorsicht erforderlich.

Verfahren. 2) Elektrolytische Methoden.[2]) Nach Clarke wird die mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Quecksilberlösung in einem Platintiegel mit dem Zinkpole einer sechszölligen Chromatbatterie zusammengebracht, indem der in ein Platinblech auslaufende positive Pol in die Lösung taucht. Man saugt nach der Ausfällung des Quecksilbers die Lösung mit einer Pipette von demselben ab, füllt den Platintiegel mit Wasser, unterbricht dann erst den Strom, wäscht das Metall mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether aus und trocknet es unter der Glocke einer Luftpumpe. — Nach Luckow wird das Metall aus Oxyd- und Oxydullösungen, sowie aus unlöslichen Verbindungen in Tropfen abgeschieden.

Verfahren. B. Bestimmung des Quecksilbers als Schwefelmetall.

1) Das aus saurer Lösung (erhalten durch Lösen in Königswasser und Eindampfen im Wasserbade mit Salzsäure zur Trockne u. s. w.) durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelmetall wird auf einem bei 120° getrockneten Filter als solches (mit 86.2 Hg) bestimmt. Enthält dasselbe freien Schwefel, so muss derselbe durch Kochen mit einer mässig concentrirten Lösung von Schwefelnatrium oder unterschwefligsaurem Natron oder bei weniger Schwefel durch Behandlung auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff beseitigt werden. Im ersteren Falle breitet man das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Niederschlag davon in eine Porzellanschale, erwärmt mit dem Reagens, legt das Filter nach dem Trocknen wieder zusammen, filtrirt das Schwefelquecksilber ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet. Ist Eisenoxyd in dem Erze vorhanden, so behandelt man die mit Königswasser erzeugte Lösung nach dem Abdampfen mit Salzsäure mit schwefliger Säure, um einer Abscheidung von Schwefel durch das Schwefelwasserstoffgas entgegen zu wirken.

2) Wagner's hydrometallurgische Probe[3]) beruht auf der Extraction des Schwefelquecksilbers aus einem Erze mittelst Baryumsulfhydrates, Fällen des Schwefelquecksilbers aus der entstandenen Lösung durch Salzsäure, Extrahiren von freiem Schwefel durch Schwefelkohlenstoff und Bestimmung des Metalles als Schwefelquecksilber.

Verfahren. C. Bestimmung des Quecksilbers als Chlorür. Die überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit phosphoriger Säure versetzt, 12 St. stehen gelassen, dann ganz wenig erwärmt (bei Temperaturen über 60° C. entsteht metallisches Quecksilber), das gebildete Quecksilberchlorür (mit 84.96 Hg) filtrirt, mit

1) Oest. Ztschr. 1879, S. 287 (Teubner). 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 270 (Hannay); 11, 409 (Clarke). Fresen. Ztschr. 19, 15 (Luckow). 3) Erdm. J. f. pr. Chem. 98, 23. B. u. h. Ztg. 1866, S. 387.

heissem oder kaltem Wasser ausgewaschen und auf dem bei 100° getrockneten Filter gewogen. Dieses Verfahren giebt genauere Resultate, als dasjenige mit Zinnchlorür, und gestattet die Trennung des Quecksilbers von vielen Basen.

XIII. ANTIMON.

208. Allgemeines. Das hauptsächlichste Antimonerz ist das Grauspiessglanzerz, Sb_2S_3 mit 71.76 Sb; es kommen jedoch auch Antimonblüthe, Sb_2O_3 mit 83.56 Sb, und Rothspiessglanzerz, $Sb_2O_3, 2Sb_2S_3$ mit 77.21 Sb, zur Verhüttung.

Antimonerze.

Die Antimonproben bezwecken entweder die Bestimmung des metallischen Antimons (Regulus antimonii) in einem geschwefelten oder oxydirten Erze oder den Gehalt an Schwefelantimon (Antimonium crudum) in dem Grauspiessglanzerz, beide auf trockenem Wege. Es werden dabei um mehrere Procente ungenaue Resultate erhalten, welche indess zur Controle des grossen Betriebes meist dienen können.

Probirmethoden.

Zur genauen Antimonbestimmung in Erzen und Hüttenproducten muss der meist weitläuftige gewichtsanalytische nasse Weg[1]) gewählt werden. Die maassanalytische Bestimmung des Antimons [z. B. nach Mohr mittelst Jodlösung[2]), nach Schneider[3]) und Kessler[4])] befriedigt nur theilweise.

1. Capitel.

Proben auf Antimonium crudum.

209. Saigerprobe. Man saigert das schon bei mässiger Rothglühhitze schmelzende Schwefelantimon aus den strengflüssigeren Gangarten in ganz derselben Weise aus, wie beim Ausschmelzen des Wismuthes aus seinen Erzen (S. 491) angegeben ist, indem man zur Probe bis 500 g und mehr Erz in haselnuss- bis wallnussgrossen Stücken anwendet. Das in höheren Temperaturen flüchtige, im Untersatze angesammelte Antimonium crudum zeigt ein strahlig-krystallinisches Gefüge. Die Rückstände können noch 10—12 Proc. Antimon in Gestalt von Schwefelmetall und bei nicht gehörigem Luftabschluss von Oxyd und Oxysulfuret enthalten.

Saigerprobe.

210. Indirecte Probe. Bei in Säuren unlöslichen Gangarten digerirt man 1—2 g sehr feingepulvertes Erz mit Salzsäure, bis unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff alles Schwefelantimon aufgelöst

Indirecte Probe.

1) Verfahren zur Hartbleianalyse in Oest. Ztschr. 1880, S. 489 (Dietrich). 2) Mohr, Titrirmethode, 1862, S. 261. 3) Pogg. Ann. 110, 634. 4) Ebend. 118, 17.

ist, filtrirt, wäscht mit durch Salzsäure oder Weinsteinsäure stark angesäuertem Wasser aus, trocknet das Filter und glüht den Rückstand, wo sich aus der Differenz der Gehalt an Schwefelantimon ergiebt, aus welchem sich der an metallischem Antimon berechnen lässt. Bei einem Bleigehalte des Erzes kann Chlorblei im Rückstande bleiben, wenn nicht hinreichend ausgewaschen wird.

---

2. Capitel.

Proben auf metallisches Antimon.

A. Trockene Proben.

Werth der Probirmethoden.

211. Allgemeines. Sämmtliche Proben sind mit Mängeln behaftet, welche ihren Grund theils in der Flüchtigkeit, theils in der Verschlackbarkeit des Antimons als Oxyd und Schwefelmetall haben. Antimonoxyd mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen, treibt die Kohlensäure aus, beim Behandeln der Masse mit Wasser bleibt alkalifreies Oxyd zurück; schmilzt man das Antimonoxyd mit Alkalihydraten, so kann die Schmelze in Wasser völlig in Lösung gebracht werden. Wird Schwefelantimon zur Entschwefelung mit alkalischen Substanzen (Potasche, Soda, schwarzem Flusse) zusammengeschmolzen (S. 155), so scheidet sich unter Bildung von Schwefelalkali und schwefelsaurem Alkali zwar metallisches Antimon ab, aber durch das Schwefelalkali wird Schwefelantimon als Schwefelsalz in der Schlacke mehr zurückgehalten, als z. B. Schwefelblei (S. 175).

Durch einen Eisenzusatz lässt sich zwar das Schwefelsalz zerlegen und der grösste Theil des Antimons abscheiden, allein letzteres nimmt einen Ueberschuss des Eisens als Antimoneisen auf und das Gewicht des Antimons wird zu hoch gefunden. Ausserdem geht ein Gehalt des Erzes an Blei, Kupfer und Arsen zum grössten Theil ins Antimon.

Um den wirklichen Antimongehalt ungefähr zu ermitteln, muss der Antimonkönig gepulvert, mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. digerirt, das gebildete antimonsaure Antimonoxyd nach dem Verdünnen der Flüssigkeit abfiltrirt, ausgesüsst, getrocknet, mit dem Filter in einem Bleischerben geglüht und durch das 3fache schwarzen Flusses reducirt werden. Die fremden Metalle bleiben im Filtrate. Bei diesem Verfahren findet allerdings auch ein Antimonverlust durch nicht völlige Unlöslichkeit des Antimonoxydes in Salpetersäure und durch die Verschlackbarkeit des Antimonoxydes beim Schmelzen statt. Man kann das antimonsaure Antimonoxyd (SbO_2 mit 79.22 Sb) auch im Porzellantiegel glühen, wägen und das gefundene Gewicht mit 0.7922 multipliciren, um den Gehalt an metallischem Antimon zu finden. Es kann aber auch ein Bleigehalt beim Antimonoxyd bleiben.

Methoden.

212. Niederschlagsproben für geschwefelte Substanzen. Dieselben geben stets ein eisenhaltiges Korn, welches auf die oben angegebene Weise behandelt wird. Es kommen zur Anwendung:

1) Probe mit schwarzem Fluss und Eisen. Man schmilzt das Gemenge von 1 Probirctr. (5 g) Erz, 2—3 Ctr. (10—15 g) schwarzem Fluss oder Potasche und Mehl, bis 42 Pfd. (2.1 g) rostfreier Eisenfeile und, je nach der Strengflüssigkeit vorhandener Erden, bis 25 Pfd. (1.25 g) Borax ähnlich wie eine Bleiprobe (S. 180), nur mit einer stärkeren Kochsalzdecke und in nicht ganz so starker Hitze etwa 3/4 St. lang im Muffel- oder Windofen, lässt erkalten und entschlackt den spröden, etwas Eisen und Kalium enthaltenden König vorsichtig, wo man dann aus reinem Schwefelantimon nach dieser Probe etwa 66—68 Proc. ausbringt. Wird mehr als obige Menge Eisen genommen, so dass mehr, als zur Bildung von Einfachschwefeleisen (FeS) davon vorhanden, so kann das Ausbringen auf 78—80 Proc. infolge von Eisenaufnahme steigen.

Probe mit schwarzem Fluss und Eisen.

2) Levol's Probe mit Blutlaugensalz und Cyankalium.[1] Das Gemenge von 1 Ctr. (5 g) Erz mit 2 Ctr. (10 g) entwässertem Blutlaugensalz wird mit 1/2 Ctr. (2.5 g) Cyankalium bedeckt und in einem Thontiegel etwa 1/4 Stunde lang einer niedrigen Temperatur (Kirschrothgluth) ausgesetzt. Wegen der verminderten Antimonverflüchtigung bei dieser niedrigen Temperatur und durch die vollständigere Ausscheidung des Metalles durch das aus dem Blutlaugensalz frei gewordene höchst fein vertheilte Eisen steigt das Ausbringen bis auf 72 Proc., der König enthält aber immer 2—3 Proc. Eisen.

Probe mit Blutlaugensalz.

Sonstige Beschickungen: 100 Schwefelantimon, 42 Eisenfeile, 10 schwefelsaures Natron, 2 Holzkohlenpulver, Ausbringen 62 Proc.; 100 Schwefelantimon, 80 Eisenfrischschlacke, 50 Soda, 10 Holzkohlenpulver, Ausbringen 60 Proc.

213. Reductionsprobe. Diese kommt meist nur für oxydische Erze in Anwendung, seltener für geschwefelte, nachdem sie abgeröstet worden, weil die Röstung grosse Schwierigkeiten darbietet. Bei der Leichtschmelzigkeit des Schwefelantimons tritt leicht schon bei ganz niedriger Rösttemperatur Sinterung ein und es bilden sich Oxysulfurete, deren Gehalt an Schwefelmetall beim reducirenden Schmelzen grossentheils unter Bildung von Schwefelsalz verschlackt wird. Die Hitze darf namentlich zu Anfang die braune Rothgluth kaum erreichen und man muss, ohne Kohlezusatz, das Röstgut mit einem Thon- oder Glasstabe fortwährend umrühren, wo dann, wenn sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, ein schwefelsäurefreies lockeres, weiss- oder gelblichgraues Pulver von Antimonoxyd zurückbleibt.

Anwendbarkeit.

Rösten.

1 Probirctr. (5 g) Erz wird mit der doppelten Menge schwarzem Fluss oder Potasche und Mehl bei Zusatz einer passenden Menge Borax unter einer starken Kochsalzdecke in einer Bleitute nach dem Abflammen 20—30 Min. unter der Muffel geschmolzen. Aus reinem Schwefelantimon bringt man, wenn dasselbe vorsichtig abgeröstet ist, 64 bis 65 Proc. Antimon aus.

Reducir. Schmelzen.

Sonstige Beschickungen für oxydische Erze: 1 g Erz, 3 g schwarzer Fluss mit 1 g Weinstein, 1 g Soda und 15 g Holzkohlenpulver; 10 g Erz, 25 g schwarzer Fluss und 1 g Weinstein bei Kochsalzdecke.

---

1) B. u. h. Ztg. 1856, S. 319.

B. Nasse Proben.

Methoden.

214. Gewichtsanalytische Proben. Das Antimon kann als Schwefelantimon, als antimonsaures Antimonoxyd oder als Metall bestimmt werden.

Verfahren

1) Bestimmung des Antimons als Schwefelantimon (Sb_2S_3). Man löst 0.5 g Grauspiessglanzerz in Königswasser, fügt Weinsteinsäure hinzu, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium, digerirt längere Zeit im Wasserbade, filtrirt das Klare ab, digerirt den Rückstand nochmals mit Schwefelammonium, filtrirt, scheidet aus dem Filtrate durch verdünnte Salzsäure Schwefelantimon aus, verdunstet den Schwefelwasserstoff im Wasserbade, filtrirt auf ein bei 100° getrocknetes Filter unter Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, trocknet bei 100° bis zum constanten Gewichte, erhitzt einen aliquoten Theil des Schwefelantimons im Kohlensäurestrome (S. 45) auf einem Porzellanschiffchen in der Glasröhre oder im Rose'schen Tiegel (S. 41) zur Entfernung des überschüssigen Schwefels, wägt das Schwefelantimon, Sb_2S_3 mit 71.76 Proc. Antimon, und berechnet den Antimongehalt auf die ganze Masse.

Verfahren.

2) Bestimmung des Antimons als antimonsaures Antimonoxyd (SbO_2). Man schmilzt nach Becker[1] 1 Thl. Erz (1—2 g) mit 3 Thln. kohlensaurem Natron und 3 Schwefel in einem Porzellantiegel, laugt die Schmelze mit heissem Wasser aus, scheidet aus dem Filtrate durch Salzsäure Schwefelantimon ab, filtrirt dasselbe auf ein trockenes gewogenes Filter, wäscht anfangs mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser aus, trocknet bei 120° C. im Luftbade, wägt, befeuchtet einen abgewogenen aliquoten Theil der Schwefelung (durch Zurückwägen des Filters) mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. in einem Porzellantiegel, giebt dann etwas stärkere Säure hinzu, verdampft bei mit Uhrglas bedecktem Tiegel im Wasserbade, erhitzt über der Lampe zuletzt unter Glühen und wägt bis zum constanten Gewichte, wo dann das antimonsaure Antimonoxyd 79.22 Proc. Antimon entspricht.

Verfahren.

3) Elektrolytische Bestimmung als Metall. Man versetzt nach Classen und v. Reis[2]) die Flüssigkeit, welche freie Salzsäure enthalten kann, mit Schwefelwasserstoff, neutralisirt mit Ammoniak, fügt Schwefelammonium und zur Beförderung der Reduction etwas schwefelsaures Ammoniak hinzu, wo sich dann das Antimon bei nicht zu starkem Strome als hellgrauer Niederschlag an der Elektrode fest ansetzt. — Nach Luckow[3]) scheidet sich das Antimon aus dem Trichlorid oder der dem Antimonoxyd entsprechenden Chlorverbindung je nach der Concentration der Lösung als dunkelbrauner bis hellgrauer und metallglänzender Niederschlag ab; desgleichen aus Lösungen des Brechweinsteines. Grössere Mengen freier Säure stumpft man mit Ammoniak ab. Am negativen Pole entwickelt sich etwas Antimonwasserstoff. Auch aus Lösungen des Schwefelantimons in überschüssigen alkalischen Schwefelmetallen wird das Antimon metallisch gefällt.

---

1) Fresen. Ztschr. 17, 185. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, 14, 1629. 3) Fresen. Ztschr. 19, 13.

4) Indircete Bestimmung. Man kann den Antimongehalt des Schwefelantimons in einem von anderen Schwefelmetallen freien Erze dadurch ermitteln, dass man das Erz mit Salzsäure behandelt, den entwickelten Schwefelwasserstoff in Brom leitet (S. 449), den Schwefel bestimmt und aus der Differenz das als Sb_2S_3 vorhandene Antimon. Auch kann der Schwefelwasserstoff volumetrisch ermittelt werden (S. 451).

Verfahren.

215. Maassanalytische Proben. Von deren Werth war bereits (S. 505) die Rede und möge hier nur die Mohr'sche Jodprobe erwähnt werden.

Verfahren.

Man löst 1—2 g Erz in Salzsäure unter Erwärmen, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr wahrzunehmen ist, fällt nach dem Filtriren mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den Niederschlag ab, zieht mittelst Schwefelnatriums Schwefelantimon daraus aus, fällt dieses mit Salzsäure, filtrirt, löst das Schwefelantimon in einer erwärmten Porzellanschale in Salzsäure, bis die Lösung farblos geworden, fügt tropfenweise Wasser hinzu, ohne dass eine Trübung entsteht, dann Weinsäure oder Seignettesalz, übersättigt mit kohlensaurem Natron oder mit einer kaltgesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, etwa 20 ccm auf 0.1 g Sb_2O_3, und lässt nach Zusatz von Stärkekleister titrirte Jodlösung bis zum Blauwerden der Flüssigkeit hinzufliessen, wobei sich das in alkalischer Lösung befindliche Antimonoxyd mit Jod zu Antimonsäure und Jodwasserstoff umsetzt ($Sb_2O_3 + 2J + 2H_2O = Sb_2O_5 + 2HJ$). Die $1/_{10}$ Normaljodlösung erfolgt dadurch, dass man 12.7 g Jod in Jodkalium löst und auf 1 l verdünnt, wo dann 2 Atome verbrauchten Jods 1 Molekül Antimonoxyd entsprechen oder 1 ccm Jodlösung 0.0061 g Antimon. Der Titer der Jodlösung wird auf Brechweinstein gestellt und dabei ein ähnliches Verfahren beobachtet, wie bei der Titration, hinsichtlich der Menge und Concentration der Reagentien.

XIV. ARSEN.

216. Allgemeines. Zur Darstellung der Arsenikalien (Fliegenstein oder metallisches Arsen, arsenige Säure oder weisses Arsenglas und Arsensulfide oder gelbe Arsengläser) verwendet man hauptsächlich Scherbenkobalt As, Arsenkies $FeS_2 + FeAs_2$ mit 46.0 As, 34.4 Fe und 19.6 S, und Arsenikalkies Fe_2As_3 mit 66.8 As, oder $FeAs_2$ mit 72.8 As, zuweilen arsenhaltige Nickel-, Kobalt- und Zinnerze, sowie Speisen zur Gewinnung von arseniger Säure.

Arsenikalien.

Durch dokimastische Proben auf trockenem Wege soll die Qualität oder Quantität der aus den genannten Erzen darstellbaren obigen Arsenikalien bestimmt werden. Kommt es nur auf die Ermitte-

Dokimast. Proben.

lung des Arsengehaltes von Erzen und Producten (Speisen, Lechen u. s. w.) an, so muss der nasse Weg zu Hilfe genommen werden, welcher aber stets mehr oder weniger umständlich ist.

---

1. Capitel.

Proben auf metallisches Arsen.

Zweck der Proben.

217. Allgemeines. Man will entweder untersuchen, wie viel Arsen aus einem vorliegenden Erze oder Producte technisch zu gewinnen ist (Sublimirprobe) oder wie viel Arsen das Probirgut überall enthält (analytische Probe).

Theorie.

218. Trockene Probe (Sublimirprobe). Dieselbe beruht darauf, dass metallisches Arsen sich bei etwa 449—450° C. verflüchtigt[1]) und je nach dem Grade der Abkühlung in zweierlei Aggregatzuständen (allotropischen Modificationen)[2]) condensiren lässt. Man erhält dasselbe als fast weisses, stark metallisch glänzendes, schuppig krystallinisches und zusammenhängendes, an der Luft nur wenig oxydirbares Sublimat (Fliegenstein), wenn in der minder geräumigen Vorlage eine nur wenig niedrigere Temperatur vorhanden ist, als sie der Arsendampf mitbringt. Dagegen erfolgt die dunkelgraue, krystallinisch-pulverförmige, leicht oxydirbare Modification (grauer Arsenik), wenn der Arsendampf mit anderen erhitzten Gasen in die kühlere Vorlage gelangt. Das erstere Product ist meist nur Handelswaare, letzteres wird auf den Hüttenwerken selbst weiter verbraucht, z. B. zur Darstellung von weissen und gefärbten Arsengläsern.

Manche Arsenerze entlassen beim blossen Glühen unter Luftabschluss ihren Arsengehalt ganz (Arsenkies, $FeS_2 + FeAs_2 = 2FeS + 2As$) oder nur theilweise (Arsenikalkies $4FeAs_2 = Fe_4As + 7As$); bei sauerstoffhaltigen (arsenige Säure) bedarf es eines Zusatzes von Kohle, bei schwefelhaltigen eines solchen von Potasche oder Soda.

Verfahren.

300 g und mehr Probirgut bringt man an das geschlossene Ende einer Thonröhre; bei Vorhandensein von arseniger Säure mengt man 16—20 Proc. Kohlenpulver ein und bringt noch eine Lage davon vor das Gemenge. Anwesende Schwefelverbindungen erfordern einen Zusatz von etwas Potasche oder Aetzkalk zur Bindung des Schwefels, dessen Menge durch einige Vorversuche in der Weise zu ermitteln ist, dass man so lange damit steigt, als sich noch Schwefelarsen neben dem metallischen Arsen sublimirt. Arsenkies giebt z. B. beim Erhitzen unter Luftabschluss anfangs ein rothes Sublimat von Schwefelarsen, dann nur von Arsen.

Nachdem in das offene Röhrenende ein spiralförmig aufgewundenes Eisenblech eingesteckt und eine lose lutirte Bleitute als Vorlage angebracht worden, erhitzt man die Röhre in einem Windofen 1—1½ St.

---

1) Fresen. Ztschr. 20, 562. 2) B. u. h. Ztg. 1868, S. 423.

lang allmählich bis zur Rothgluth. Dabei condensirt sich das ausgetriebene Arsen grösstentheils an dem Eisenbleche, wovon es durch Aufrollen desselben sich ablöst, zum Theil aber auch in der Bleitute. Dasselbe wird gewogen, wobei Probe und Gegenprobe stimmen müssen.

Man bringt aus Arsenkies und Arsenikalkies im Grossen sowohl, wie bei der Probe nicht den stöchiometrisch berechneten Arsengehalt aus. Bei Anwendung von arseniger Säure als Rohmaterial sublimirt auch diese bei einer 200 ° C. übersteigenden Temperatur.

219. Nasse gewichtsanalytische Proben. Zur Bestimmung des gesammten Arsengehaltes in einem Probirgute glüht man

Verfahren.

1) $^1/_2$—1 g mit dem 4—5fachen Kalisalpeter und dem $1^1/_2$fachen calcinirter Soda in einem zur Hälfte angefüllten Porzellantiegel bei starker Rothgluth, laugt die arsensaures Kalinatron enthaltende Schmelze mit heissem Wasser vollständig aus, dampft, wenn sich bei Zusatz von Salpetersäure Kieselsäure ausscheiden sollte, zur Trockne, weicht in Wasser auf, filtrirt die Kieselsäure ab, setzt zum Filtrate Ammoniak im Ueberschusse, wodurch dasselbe nicht getrübt werden darf, dann eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, welche so viel Salmiak enthält, dass sie durch Ammoniak nicht mehr getrübt wird, oder gleich sogenannte Magnesiamixtur, welche aus 110 Thln. krystallisirtem Chlormagnesium, 700 Thln. concentrirtem Ammoniak, 140 Thln. Salmiak und 1300 Thln. Wasser hergestellt wird. Es scheidet sich dann nach 12stündigem Stehen in der Kälte arsensaure Ammoniakmagnesia, (MgO, NH_4O) $As_2O_5 + 12H_2O$, aus, welche man abfiltrirt und mit einer kalten Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Ammoniak so lange auswäscht, bis das mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzte Waschwasser nur noch ein ganz geringes Opalisiren zeigt. Der Niederschlag wird hierauf getrocknet, vom Papiere getrennt, welches man gesondert verbrennt, und in einem Porzellantiegel im Muffelofen anfangs, so lange Ammoniak entweicht, gelinde geglüht, wo dann, ohne eine Reduction der Arsensäure durch das entweichende Ammoniak fürchten zu müssen, arsensaure Magnesia, $2MgO$, As_2O_5 oder $Mg_2As_2O_7$ mit 74.21 Proc. As_2O_5 = 63.89 Proc. As_2O_3 oder 48.42 Proc. Arsen, entsteht. Bei dieser Probe bleiben die schweren Metalle und die alkalischen Erden im Rückstande von der Schmelze; nur Phosphorsäure beeinträchtigt das Resultat, indem dieselbe eine analoge Magnesiaverbindung, wie die Arsensäure, giebt (S. 452).

2) Man kann auch die Probesubstanz mit starker Salpetersäure unter Zusatz einiger Krystalle von chlorsaurem Kali zersetzen, mit Wasser verdünnen, filtriren, salpetersaures Bleioxyd in Auflösung zur sauren Flüssigkeit setzen, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd abscheidet, arsensaures Bleioxyd aber in Lösung bleibt. Nach dem Filtriren sättigt man das Filtrat mit Soda, wobei sich arsensaures Bleioxyd abscheidet, welches abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird. 100 Thle. desselben entsprechen 22.2 Thln. Arsen und 29 Thln. arseniger Säure.

3) Der nasse Weg lässt sich mit dem trockenen dadurch combiniren[1], dass man 1—$1^1/_2$ g der Substanz wie unter 1) mit Salpeter und Soda zur Erlangung einer Lösung von arsensaurem Alkali schmilzt,

1) Plattner-Richter's Löthrohrprobirkunst 1878, S. 651.

dasselbe mit wenig Salpetersäure ansäuert, wenn Schwefelsäure vorhanden, stark verdünnt, überschüssiges salpetersaures Silberoxyd und soviel Ammoniak zusetzt, dass der Niederschlag wieder verschwindet, den Ueberschuss von Ammoniak, ohne zu kochen, verdunstet bis zum Verschwinden des Geruches danach, das niedergeschlagene rothe arsensaure Silberoxyd abfiltrirt, trocknet, das Filter einäschert, die Asche nebst Silbersalz mit 50 g Kornblei ansiedet (S. 307), das erhaltene Werkblei abtreibt (S. 310) und aus dem gefundenen Silbergehalte den Arsengehalt berechnet, indem 100 Silber 23.15 Arsen oder 35.5 Arsensäure entsprechen. — Zur möglichst vollständigen Aufschliessung des Erzes kann man das Verfahren, wie es in Freiberg geschieht, dahin modificiren, dass man 0.5 g des feingepulverten Erzes in einem mit Uhrglas bedeckten Porzellantiegel mit concentrirter Salpetersäure mässig erwärmt, bis der etwa ausgeschiedene Schwefel rein gelb ist, das Uhrglas abspült, die freie Säure auf dem Sandbade so weit wegraucht, dass der Rückstand noch flüssig bleibt, 4 g chlorfreies kohlensaures Natron hinzufügt, völlig eintrocknet, noch 4 g chlorfreien Kalisalpeter nachsetzt, bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, dieses etwa 10 Min. unterhält, den Tiegel dann in einer Schale in heisses Wasser bringt, filtrirt, das Arsensäure enthaltende Filtrat mit etwas Salpetersäure ansäuert, zur Austreibung der Kohlensäure etwa 2 St. im heissen Sandbade stehen lässt, dann Silberlösung (10 ccm einer Lösung, welche im Liter 100 g Silber enthält) zusetzt, sorgfältig mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, den rothbraunen Silberniederschlag abfiltrirt, trocknet, auf Glanzpapier schüttet, das Filter verbrennt u. s. w.

4) Auf elektrolytischem Wege lässt sich Arsen nach Luckow[1]) aus der Trichloridlösung je nach der Concentration als dunkelbrauner bis schwarzer graphitglänzender Niederschlag abscheiden. Am negativen Pole entwickelt sich etwas Arsenwasserstoff, deshalb Vorsicht. Aus Lösungen des Schwefelarsens in überschüssigen alkalischen Schwefelmetallen wird das Arsen nur unvollkommen metallisch gefällt im Gegensatze zu Zinn (S. 488) und Antimon (S. 508).

---

2. Capitel.

Proben auf arsenige Säure.

Zweck der Proben.

220. Allgemeines. Es kommt seltener vor, einen Rohstoff auf die daraus auszubringende Menge von arseniger Säure durch eine combinirte Röstung und Sublimation zu prüfen, als den Gehalt an reiner arseniger Säure in einer unreinen Säure nachzuweisen (Methoden auf nassem Wege).

Verfahren.

221. Trockene Probe (Röstsublimirprobe). Man thut etwa 2—5 g des Probirgutes an das eine offene Ende einer schwerschmelzigen Glasröhre, welche über einer Feuerung etwas ansteigend liegt, lässt

1) Fresen. Ztschr. 19, 13.

deren anderes niedergebogenes Ende in eine grosse mehrhalsige Glasflasche ragen und verbindet diese mit Aspirator (Wasserflasche mit Heber), welcher Luft durch die Röhre saugt. Entsteht in letzterer kein Sublimat von arseniger Säure mehr, so treibt man das weisse Sublimat durch Hitze in den gekrümmten Theil der Röhre, schneidet diesen ab, entfernt mittelst einer Federfahne die arsenige Säure daraus und wägt sie gemeinschaftlich mit der in der Glasflaschenvorlage befindlichen.

Soll die Bestimmung genauer stattfinden, so ermittelt man nach S. 511 den Gesammtgehalt an Arsen im Probirgute, röstet dasselbe in ähnlicher Weise, wie im Grossen, ab und bestimmt den im Rückstande gebliebenen Arsengehalt. Aus der Differenz lässt sich dann die Menge der gewinnbaren arsenigen Säure berechnen.

Nasse Proben.

222. Nasse Proben. Unreine arsenige Säure kann man, wenn man nicht eine Sublimirprobe in einer einseitig geschlossenen Glasröhre in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, vornehmen will, auf ihren Gehalt an reiner arseniger Säure prüfen durch

Auslaugeprobe.

1) eine Auslaugeprobe. Man kocht das Probirgut mit der 20fachen Menge Wasser mehrere Stunden unter wiederholter Ersetzung des verdampfenden Wassers, filtrirt, wägt den unlöslichen getrockneten Rückstand und findet die arsenige Säure aus der Differenz;

Gewichtsanalytische Probe.

2) eine gewichtsanalytische Probe. Man löst das Probirgut in einem geräumigen Kolben unter Anwendung von Wärme in Salzsäure, fügt von Zeit zu Zeit kleine Portionen chlorsaures Kali zu, bis die Flüssigkeit stark nach chloriger Säure riecht, lässt sie in gelinder Wärme bis fast zum Verschwinden des Geruches stehen, fällt die gebildete Arsensäure durch Ammoniak, schwefelsaure Magnesia und Salmiak (S. 511) und berechnet aus der gefundenen Arsensäure die arsenige Säure;

Volumetr. Probe.

3) eine volumetrische Probe. Von den empfohlenen Methoden lässt sich die nachstehende von F. Mohr[1]) am einfachsten bei genauen Resultaten anwenden, welche darauf beruht, die arsenige Säure durch eine Jodlösung von bekanntem Gehalte bei einem Ueberschusse von doppeltkohlensaurem Natron in Arsensäure überzuführen. Man wendet eine Lösung von Jod in Jodkalium, deren freies Jod Stärkekleister bläut, an. Setzt man nun zu einer Lösung der an Alkalien gebundenen arsenigen Säure Stärkekleister und Jodlösung, so bildet sich unter Wasserzersetzung Arsensäure und Jodwasserstoff ($As_2O_3 + 2J_2 + 2Na_2O = 2NaJ + As_2O_5$), welcher sich mit dem Natron in Jodnatrium umsetzt und den Kleister nicht färbt; sobald aber alle arsenige Säure in Arsensäure umgewandelt ist, bläut das jetzt frei auftretende Jod den Kleister und dies ist das Reactionsende.

Zur Herstellung der titrirten Jodlösung löst man 5 g reines trockenes Jod in concentrirter Jodkaliumlösung mit 8 g Jodkalium und verdünnt diese bis zu 1 l, wonach 1 ccm Lösung 0.005 g Jod enthält; dann werden 2.5 g reine trockene arsenige Säure mit der doppelten

1) Mohr, Titrirmethode, 4. Aufl., S. 356.

Menge von zweifach kohlensaurem Natron unter Kochen in Wasser zur klaren Flüssigkeit gelöst und diese unter starkem Umschütteln bis zu 500 ccm verdünnt, so dass im Liter Flüssigkeit 5 g arsenige Säure vorhanden sind. 20 ccm der letzteren werden nun in ein Becherglas gethan, ein nahezu gleiches Volumen einer kalt gesättigten Lösung von gereinigtem doppeltkohlensaurem Natron nebst etwas Stärkekleister hinzugefügt und unter stetem Umrühren so lange Jodlösung aus einer Stopfbürette allmählich eintröpfeln gelassen, bis sich die Flüssigkeit bleibend blau färbt. Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Jodlösung entspricht alsdann 0.1 g arseniger Säure.

Bei der Hauptprobe löst man etwa so viel Probirgut, dass dasselbe an 0.1 g arsenige Säure enthält, in 20 ccm einer gesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron, giebt Stärkekleister hinzu und lässt bis zu eintretender Bläuung Jodlösung zutröpfeln. Aus dem verbrauchten Volum derselben lässt sich dann der Gehalt an arseniger Säure berechnen.

Arsensäure muss zuvor durch schweflige Säure oder schwefligsaure Salze in heisser saurer Lösung zu arseniger Säure reducirt werden; auch kann man dieselbe direct mit einer Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Uranoxyd[1]) titriren, bis ein Tropfen der Lösung auf einem Porzellanscherben mit Ferrocyankaliumlösung eine rothbraune Färbung giebt.

---

3. Capitel.

Proben auf farbige Arsengläser.

Verschiedene Arsensulfide.

223. Allgemeines. Als technisch nutzbare Arsensulfide (farbige Arsengläser) werden auf den Arsenhütten Realgar (rothes Schwefelarsen, Sandarach, Rubinschwefel, Arsenrubin), AsS mit 70.03 As, und Rauschgelb (gelbes Schwefelarsen, Operment, Auripigment), As_2S_3 mit 60.9 As, dargestellt, und zwar ersterer durch Erhitzen von Arsen (Arsenkies) und Schwefel (Schwefelkies, Schwefel) abgebenden Substanzen und Umschmelzen des ungleichmässig gefärbten Sublimates, letzteres durch Zusammenschmelzen von arseniger Säure und Schwefel oder durch Sublimiren eines aus diesen Stoffen hergestellten Gemenges ($2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$).

Zweck der Proben.

Es bezwecken nun die dokimastischen Proben entweder die Ermittelung der darstellbaren Menge von Arsensulfid aus vorliegenden Rohmaterialien oder die Ausmittelung desjenigen Beschickungsverhältnisses, bei welchem die schönste Farbe des Productes oder eine im Handel verlangte bestimmte Farbennüance erhalten wird.

Eigenschaften d. Realgars.

224. Realgarproben. Realgar von schönster Farbe ist morgenroth, ins Hyacinthrothe und Bräunliche übergehend, von pomeranzgelbem Striche und durchscheinend.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 117, 195 (Bödeker).

Soll Realgar durch Erhitzen von Arsen- und Schwefelkies dargestellt werden, so muss man der stöchiometrischen Rechnung zufolge auf 130.4 Thle. Schwefelkies 152.1 Thle. Arsenkies für 100 Thle. Realgar nehmen, denn Schwefelkies giebt, während die Hüttenanlagen nur 15—18 Proc. liefern, 23 Proc. Schwefel beim Erhitzen unter Luftabschluss ($7 FeS_2 = FeS_2 + 6 FeS + 6 S$), Arsenkies höchstens 46 Proc. Arsen ($FeS_2 + FeAs_2 = 2 FeS + 2 As$). Bei zweifelhafter Beschaffenheit der Rohmaterialien muss man dieselben für sich sublimiren, um dann je nach dem Ausfalle die gemeinschaftlich der Sublimation zu unterwerfenden Mengenverhältnisse berechnen zu können. Man weicht im Grossen nicht sehr wesentlich von dem stöchiometrischen Verhältnisse ab, indem man gewöhnlich von beiden Rohmaterialien gleiche Theile nimmt. Die Darstellung des Realgars geschieht niemals aus arseniger Säure, weil diese sich theilweise mit sublimirt und den Realgar für seine technische Verwendung (Reduction des Indigos, Fellenthaarung, Hagelgiesserei) untauglicher macht.

Darstellung des Realgars.

Das Erhitzen der Beschickung (20—30 g und mehr) geschieht in einer einseitig geschlossenen Glasröhre, ähnlich wie bei arseniger Säure (S. 512). Fällt das Sublimat ungleichmässig in der Farbe aus, so schmilzt man dasselbe bei Luftabschluss und gelinder Hitze in einem Porzellantiegel um und beurtheilt dann die Farbe. Durch Zusatz von Schwefel bei diesem Umschmelzen oder von Arsen oder arsenreicherem Sulfid kann man die im Handel verlangten Farbentöne hervorbringen. Schwefel macht dunkle Farbentöne heller.

Probirverfahren.

Realgar ist leichtflüchtiger als Rauschgelb, und dieses wieder leichtflüchtiger als arsenige Säure. Realgar verdampft schon unter der Glühhitze.

225. Rauschgelbproben. Das Rauschgelb ist von citronen- bis pomeranzgelber Farbe und besteht künstlich bereitet aus einem Gemenge von Schwefelarsen und arseniger Säure. Schmilzt man Schwefel und arsenige Säure nach dem stöchiometrischen Verhältnisse zusammen (73 : 100), so entstehen weit weniger schöne Farben, als bei geringerem Schwefelzusatze. Gewöhnlich wendet man auf 100 arsenige Säure 14—17 Schwefel an; schon einige Procent Schwefel bringen eine gelbe Farbe hervor und ist in dem Rauschgelb entweder Schwefelarsen nur in arseniger Säure suspendirt oder mit derselben zum Theil chemisch verbunden. Lampadius fand im künstlichen Rauschgelb 6—10.5, Guibourt bis 94 Proc. arsenige Säure. Buchner[1]) fand im Reichensteiner Rauschgelb 1.34—2.5 Schwefel, entsprechend 3.48 und 6.4 $As_2 S_3$.

Eigenschaften des Rauschgelbs.

Man schmilzt arsenige Säure und Schwefel (10—20 g) in einem Glaskolben bei allmählich steigender Temperatur zusammen, bis eine Sublimation beginnt, oder man erzeugt, wie bei Realgar, in einer Glasröhre ein Sublimat.

Probirverfahren.

226. Nasse Proben. Die Bestimmung des Arsengehaltes in Arsensulfiden auf gewichtsanalytischem Wege kann nach S. 511 geschehen. Um die farbigen Arsengläser auf ihren Gehalt

Verfahren.

1) B. u. h. Ztg. 1871, S. 245.

an arseniger Säure zu untersuchen, bestimmt man den ganzen Arsengehalt in einem Theile, in einem anderen den Schwefelgehalt durch Auflösen in Königswasser und Fällen durch Chlorbarium. Nimmt man an, dass der Schwefel als As S vorhanden, so lässt sich hieraus der Gehalt an $As_2 O_3$ berechnen.

Zur maassanalytischen Bestimmung ist von Graeger[1]) das nachstehende Verfahren angegeben: Man fügt zu dem Schwefelarsen, z. B. durch Schwefelwasserstoff gefälltem, reines einfach kohlensaures Natron, setzt Wasser bis zu 100 ccm Verdünnung hinzu, nimmt von der trüben gelblichen Lösung 10 ccm, verdünnt weiter mit Wasser, giebt einen Zusatz von klarer Stärkelösung und fügt titrirte Jodlösung hinzu, bis sich erstere bläut. Während Schwefelarsen durch Jod allein nicht vollständig zerlegt wird, geschieht dies bei Anwesenheit von kohlensaurem Natron, indem Schwefelarsen, Jod und Wasser Arsensäure, Jodwasserstoff und Schwefel geben und die entstandene Arsensäure vom kohlensauren Natron aufgenommen wird. Die Reaction verläuft demnach ganz so, wie bei der arsenigen Säure (S. 513). Das kohlensaure Natron darf für sich nicht auf Jod wirken und dem Schwefelarsen nicht die geringste Menge Schwefelwasserstoff anhängen.

XV. SCHWEFEL.

Zweck der Proben.

227. Allgemeines. Bei Untersuchung von Erzen (Schwefelerden, Schwefelkies $Fe S_2$ mit 53.33 S, Magnetkies $5 Fe S, Fe_2 S_3$ mit 39.5 S, Kupferkies $Cu_2 S, Fe_2 S_3$ mit 34.89 S) und Hüttenproducten zur Schwefelgewinnung oder zur Schwefelsäurebereitung kommt es darauf an, entweder auf trockenem Wege den ausbringbaren Schwefelgehalt (Destillirprobe für Schwefelerden und höhere Schwefelmetalle) oder die Menge Schwefeleisen (Lech), welche ein kiesiges Erz beim Schmelzen liefern kann (Lechprobe) zu ermitteln, oder auf nassem, entweder gewichts- oder maassanalytischem Wege den Gesammtschwefelgehalt eines rohen oder theilweise abgerösteten Erzes oder Hüttenproductes zu bestimmen. Zur Controle in Schwefelsäurefabriken wird meist die in den Röstgasen enthaltene schweflige Säure von Zeit zu Zeit ermittelt, welche nur für einen günstigen Betrieb in gewissen Grenzen schwanken darf. Zur qualitativen Nachweisung eines Schwefelgehaltes im Röstgute, z. B. in Zinkblende, wendet man die S. 464 angegebenen Methoden an.

---

1) Erdm. J. f. pr. Chem. 96, 261.

1. Capitel.

Trockene Proben.

Theorie.

228. Sublimirprobe auf den im Grossen ausbringbaren Schwefelgehalt (Destillationsprobe). Diese Probe beruht darauf, dass in Erzen (Schwefelerden) vorkommender freier Schwefel über 440° C. hinaus verdampft und sich je nach dem Grade der Abkühlung im flüssigen oder festen Zustande auffangen lässt. Höhere Schwefelungsstufen geben bei Luftabschluss ebenfalls einen Theil ihres Schwefels ab, aber erst bei höherer Temperatur, so Schwefelkies an 23 Proc. ($7 FeS_2 = 6 FeS, FeS_2 + 6 S$), Kupferkies an 9 Proc. ($Cu_2S, Fe_2S_3 = Cu_2S + 2 FeS + S$). Die Hütten bringen aus Schwefelkies gewöhnlich nur 15—18 Proc. Schwefel aus, weil die Entfernung von mehr zu viel Brennmaterial kostet.

Probirverfahren für Schwefelerden.

1) Bei Schwefelerden, Gemengen von gediegen Schwefel mit erdigen Substanzen, muss man von einer richtig genommenen Durchschnittsprobe eine grössere Menge (etwa 1 kg) anwenden, weil die nicht zu vermeidenden Verluste, welche von der Menge des Probirgutes fast unabhängig sind, bei grösserer Abwage relativ geringer werden. Man erhitzt das Erz im Windofen in einer thönernen dichten Retorte, deren etwa 15 cm lang hervorragender Hals mit einem eben in Wasser tauchenden geneigten Porzellanrohre gut lutirt ist, allmählich bis zur starken Rothgluth, wo sich dann die Schwefeldämpfe im Porzellanrohre condensiren und der Schwefel in die Wasserschale fliesst. Entlässt das über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzte Rohr bei hinreichender Temperatur der Retorte keinen Schwefel mehr, so nimmt man dasselbe weg, erwärmt es und lässt den Schwefel aus demselben ins Wasser fliessen. Der aus letzterem genommene Schwefel wird getrocknet und gewogen.

Gerlach[1]) wendet als Wärmequelle zur Schwefeldestillation überhitzten Wasserdampf an. Aus einer Kochflasche tritt gewöhnlicher Wasserdampf in ein eisernes, mehrfach gewundenes, in einem Windofen rothglühend gemachtes Rohr, dann durch ein gebogenes Glasrohr in eine tubulirte Retorte, welche zu $^1/_4$—$^1/_3$ mit dem durch einen untergestellten Brenner vorerhitzten Probematerial versehen ist. Der Retortenhals taucht etwas in Wasser und entlässt den Schwefel in die dasselbe enthaltende Schale.

Probirverfahren für Schwefelkies.

2) Von Schwefelkies, welcher homogener als Schwefelerden zu sein pflegt, nimmt man etwa 2 g und erhitzt dieselben nach Anthon[2]) im grobgepulverten Zustande in einer etwa 30—40 cm langen und 13 bis 15 mm weiten einseitig geschlossenen Glasröhre, nachdem zur Vermeidung der Luftcirculation im Innern in das offene Ende in etwa 7 cm Entfernung von dem Erze eine ebenfalls an dem einen Ende zugeschmolzene engere Röhre eingesteckt ist.

---

1) Dingl. 230, 66. 2) Dingl. 161, 115. Fresen. Ztschr. 1, 111.

Hört die Sublimation von Schwefel auf, so schneidet man das Röhrenende mit dem Sublimate ab, wägt dasselbe, verflüchtigt den Schwefel, wägt das Röhrenstück abermals und findet aus der Differenz den Schwefelgehalt.

Probe auf Schwefelmetalle.

229. Probe auf Schwefelmetalle (Rohstein- oder Lechprobe). Dieselbe bezweckt die Ermittelung der Schwefelmetalle in einem Röstgute oder die Menge Einfachschwefeleisen (Lech), welche ein von erdigen oder auch metallischen Beimengungen begleiteter Schwefelkies als wirksamen Bestandtheil bei Hüttenprocessen zu geben vermag. Man benutzt den Schwefelkies z. B. als Zuschlag bei der Gold- und Silberroharbeit, um aus armen Erzen den Gold- und Silbergehalt in dem gebildeten Steine (Einfachschwefeleisen) anzureichern, bei oxydischen oder zu stark gerösteten Kupfererzen zur Schwefelung des Kupfers, bei Röstprocessen zur Bildung von Schwefelsäure (Amalgamation, Augustin's und Ziervogel's Entsilberungsmethode) u. s. w.

Aus der Beschaffenheit des bei der Lechprobe erhaltenen Steines kann auf die An- oder Abwesenheit gewisser metallischer Beimengungen geschlossen werden.

Probirmethoden.

Man wendet seltener eine mechanische Probe als eine chemische auf trockenem Wege (Lechprobe) an.

Lechprobe.

1) Lechprobe. Man thut 1 Probirctr. (5 g) Erz mit 10 Pfd (0.5 g) Colophonium gemengt in eine Bleitute, darauf 2—3 Ctr. (10 bis 15 g) Borax und 1—2 Ctr. (5—10 g) metallfreies Glas [sehr saure Erze erhalten auch wohl noch einen Zusatz von 1 Ctr. (5 g) Kalkstein oder Flussspath], bedeckt das Ganze mit einer starken Lage Kochsalz, legt auf dasselbe ein Stückchen Holzkohle, um eine stark reducirende Atmosphäre zu erzeugen, erhitzt die bedeckte Tute im Windofen oder unter der Muffel anfangs allmählich und setzt sie nach dem Abflammen einer 30—45 Minuten langen Gelbrothglühhitze aus. Nimmt man statt einer Bleitute (Taf. VI, Fig. 81) einen Bleischerben (Taf. VI, Fig. 93), so läuft man Gefahr, dass sich Schwefeleisen oxydirt und dessen Eisengehalt verschlackt wird.

Bei diesem Schmelzen gehen höhere Schwefelungsstufen oder höher arsenicirte Metalle in niedrigere Schwefel- und Arsenverbindungen über und schmelzen zu einem mehr oder weniger speisigen Lechkönige zusammen, dessen Beschaffenheit nach den fremden metallischen Beimengungen sich richtet. Die erdigen Bestandtheile im Röstgute werden durch Borax und Glas verschlackt und der Colophoniumzusatz soll dazu dienen, etwa vorhandene schwefelsaure Salze in Schwefelmetalle überzuführen. Lecharmen Erzen setzt man wohl zur besseren Ansammlung des Schwefeleisens eine gewogene Menge Kupfers oder reinen Kieses mit bekanntem Lechgehalte zu und bringt diese dann in Abzug.

Bei gut gerathener, langsam erstarrter Probe befindet sich über dem spröden Könige eine davon leicht zu trennende völlig geflossene, leicht zerspringende, glasige, von Metalloxyden gefärbte Schlacke, darüber rein weisses oder röthlich (von Mangan), grün oder blau (von Kupfer) gefärbtes Kochsalz.

Der König wird bis auf 1 Proc. ausgewogen, zerschlagen und aus seinem Bruchansehen auf die An- oder Abwesenheit fremder Metalle geschlossen, welche auf den Werth des Erzes wesentlich influiren.[1]

Ein reiner, nur aus Schwefeleisen bestehender König hat einen feinkörnigen Bruch mit speisgelber Farbe und zerfällt an der Luft in kurzer Zeit (zuweilen schon nach $^1/_4$ Stunde) infolge eines vom Borax herrührenden Gehaltes an Schwefelnatrium, welches in Aetznatron, schwefelsaures Natron und Schwefelwasserstoffgas übergeht.

Kupferkies erzeugt eine messinggelbe Farbe bei rasch entstehenden Anlauffarben und wirkt günstig, indem er eine bessere Separation des Leches von der Schlacke bewirkt und bei der Roharbeit zur vollständigeren Ansammlung des Silbers beiträgt; dagegen hält bei der Entsilberung eines solchen Leches durch Blei das Kupfer mehr Silber zurück. Kupferglanz ertheilt dem Steine eine blaugraue Farbe, feines Korn und grosse Sprödigkeit. Schwefelblei bringt weissgraue Farbe und einen mehr oder weniger blättrigen Bruch hervor; dasselbe ist ein ausgezeichnetes Extractionsmittel für Silber und Gold. Bei gerösteten Erzen scheidet sich ein Bleigehalt mit dem Leche metallisch aus, in welchem Falle man zuerst das Gewicht beider bestimmt, dann den spröden Lech vom Bleie trennt und dieses für sich wägt. Zinkblende erschwert wegen ihrer Strengflüssigkeit die Bildung des Leches, sowie auch die Ansammlung des Goldes und Silbers darin, giebt Ansätze und Ofenbrüche und vermindert das spec. Gew. des Steines, infolge dessen sich derselbe schwieriger von der Schlacke trennt. Sie macht den König auf dem Bruche strahlig oder blättrig, halbmetallisch glänzend, schwarzgrau, wenig oder gar nicht an der Luft zerfallend. Bei bedeutendem Blendegehalte zeigt sich selbst bei viel Boraxzusatz und Anwendung sehr hoher Schmelztemperatur ein Gemenge von Lech und Schlacke und nur ein kleines eckiges oder gar kein abgesondertes Rohsteinkorn. Ein Zusatz von metallischem Kupfer, als Draht oder Feilspäne, welcher demnächst wieder in Abzug gebracht werden muss, begünstigt die Ausscheidung eines blendigen Leches. Arsenmetalle machen den Bruch feinkörnig und weissgrau, die Könige zerfallen erst nach mehreren Tagen. Bei vorwaltenden Schwefelungen entsteht ein speisiger Stein, bei vorwaltendem Arsengehalte eine Speise oder steinige Speise; sind beide in nahezu gleichen Mengen vorhanden, so finden sich getrennte Lagen von Stein und Speise. Ein Arsengehalt verlängert die Hüttenprocesse und giebt Veranlassung zu grösserer Gold- und Silberverflüchtigung. Antimon verhält sich ähnlich wie Arsen.

Beispiele.

Zu Přibram[2] beschickt man z. B. $^1/_2$ Ctr. (5 g) blendiger Schwefelkiese mit 100 Pfd. (10 g) Borax und 20 Pfd. (2 g) Fensterglas, indem man $^2/_3$ dieses Gemenges und 4 Pfd. (0.4 g) Kohlenstaub mit der Probe mengt, das noch vorhandene Drittel darüber streut, dann eine Kochsalzdecke und ein Stückchen Holzkohle oder eine Steinkohlen- oder Cokespulverschicht obenauf giebt; geröstete Erze erhalten $^1/_2$—1 Pfd. (0.05—0.1 g), rohe Erze bis 2 Pfd. (0.20 g) Kupferzusatz.

1) Oest. Ztschr. 1857, S. 135. 2) Rittinger's Erfahr. 1857, S. 33.

Man schmilzt nach dem Abflammen 30—35 Minuten, zuletzt bei heller Rothgluth.

Auf ungarischen Hütten beschickt man von leichtflüssigen Erzen 1 Ctr. (5 g) mit Lechfluss (2 calcinirtem Borax und 1 eisenfreiem Glas), indem das Gemenge von Erz und 230 Pfd. (11.5 g) Fluss zu unterst in die Tute gethan wird, darauf 460 Pfd. (23 g) Fluss und zu oberst 160—200 Pfd. (8—10 g) Kochsalz kommen, worauf das Schmelzen im Muffelofen geschieht. Bei strengflüssigen Erzen schmilzt man $^1/_4$ Ctr. (1.25 g) mit Lechfluss und $^3/_4$ Ctr. (3.2 g) reinem leichtflüssigen Kiesschliege, dessen Lechgehalt in Abzug gebracht wird, oder mit 5—10 Pfd. (0.25—3.5 g) Kupfer als Ansammlungsmittel; Ausgleichsdifferenz 5 Pfd. (0.25 g) für jeden Halt.

Aus Lech mechanisch einschliessenden Schlacken erhält man in Přibram ersteren durch $^1/_2$—$^3/_4$ stündiges Schmelzen von 3 Ctr. (30 g) Schlacken mit 2 Ctr. (20 g) Borax und 5 Ctr. (50 g) Glas bei Kochsalzdecke und Kohlenstückchen darauf in Gelbrothglühhitze.

Mechanische Probe.

2) Anthon's mechanische Probe auf Schwefelkies.[1] In eine 15 cm lange und 10—20 mm weite Glasröhre thut man $^1/_2$ Loth (3 cg) sehr feingepulverten reinen Schwefelkies von 4.9—5 spec. Gew., schüttelt stark, bis er sich nicht mehr setzt, und bringt im Niveau seiner Oberfläche am Glase einen Theilstrich an. Nachdem der Inhalt der Röhre ausgeschüttet, füllt man in dieselbe $^1/_2$ Loth feines Quarzpulver, rüttelt und bezeichnet den Stand abermals mit einem Feilstriche. Theilt man nun den Zwischenraum zwischen beiden Strichen in 50 Thle., so entspricht jeder 2 Proc. Schwefelkies in einer feingeriebenen und in die Röhre gethanen Probe.

---

2. Capitel.

Nasse Proben.

Zweck.

230. Allgemeines. Die hierher gehörigen Proben bezwecken die genauere Bestimmung eines Schwefelgehaltes, mag derselbe als Schwefelmetall oder Sulfat vorhanden sein, in Erzen, Hüttenproducten, Brennmaterialien, Aschen u. s. w. Auf Hüttenwerken handelt es sich häufig um die Bestimmung des Schwefelgehaltes eines Erzes oder Leches vor und nach der Röstung, um das Erz nach dem Schwefelgehalte zu bezahlen[2] (Pyrite), die Röstung zu controliren entweder behufs der Schwefelsäurefabrikation oder der Steinbildung wegen (Bleierze, Kupfererze u. s. w.).

Methoden.

Die Schwefelbestimmung geschieht am genauesten auf gewichtsanalytischem Wege, weniger aber für die Praxis häufig hinreichend

---

1) Dingl. 161, 115.

2) In England wird nach Lunge beim Ankaufe von Pyriten für jedes bei der Analyse gefundene Procent Schwefel eine Einheitssumme (Unit) per Tonne bezahlt, z. B. 6 *d*, also z. B. bei $48^1/_4$ Proc. Schwefel $48^1/_4 \times 6\,d = 24\,sh\;1^1/_2\,d$ per Tonne.

genau auf maassanalytischem Wege. Zuweilen genügt zur Schätzung des Schwefelgehaltes eine colorimetrische Probe in der Weise, dass man aus der Substanz, z. B. Eisencarbureten (S. 448), gerösteter Zinkblende (S. 464) den Schwefel als Schwefelwasserstoff entbindet und letzteren auf Silberblech einwirken lässt.

Analysirmethoden.

231. Gewichtsanalysen. Man bestimmt den Schwefel entweder als schwefelsauren Baryt oder als Schwefelmetall (Schwefelcadmium, Schwefelsilber).

Schwefel als schwefelsaurer Baryt.

A. Bestimmung des Schwefels als schwefelsauren Baryt (mit 13.75 Proc. Schwefel und 34.33 Proc. Schwefelsäure). Man führt den Schwefel, wenn er nicht als solcher schon vorhanden ist, in Schwefelsäure über und fällt dieselbe aus salzsaurer Lösung mit Chlorbarium. Der schwefelsaure Baryt enthält gewöhnlich mitniedergerissene, durch Wasser nicht auslaugbare noch wägbare Mengen anderer Salze [1], z. B. Chlorbarium und namentlich bei Vorhandensein von Salpetersäure grössere Mengen von salpetersaurer Baryterde und salpetersauren Alkalien, auch Eisen [2], weshalb der gewogene Niederschlag nochmals mit ganz verdünnter Salzsäure erwärmt, die klare Flüssigkeit filtrirt und der Niederschlag durch Decantiren mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und wieder gewogen werden muss.

Wird die Schwefelsäure durch Chlorbarium aus einer Lösung gefällt, welche Eisenchlorid und freie Salzsäure [3] enthält, so zeigen sich nach Fresenius zwei Fehlerquellen, einmal bleibt etwas schwefelsaurer Baryt in Lösung, dann ist derselbe immer eisenschüssig. Beide Fehler gleichen sich mehr oder weniger aus, immer erfolgt aber ein wenn auch geringes Minus an Schwefel gegen den wirklichen Gehalt. Erhöhter Gehalt an freier Salzsäure und rasches Abfiltriren steigern das Gelöstbleiben des schwefelsauren Barytes und vermindern den Eisengehalt, und umgekehrt, wobei die geeignete und gleiche Verdünnung der zu fällenden Flüssigkeiten vorausgesetzt wird. Sollen nun möglichst genaue Resultate erzielt werden, so ist, um Eisen aus der Lösung fern zu halten, ein Aufschliessen der Schwefelmetalle, namentlich Pyrite, auf trockenem Wege mit Soda und Salpeter nach dem unten angegebenen Verfahren von Fresenius [4] dem nassen Aufschliessen mit Säuren vorzuziehen. Indessen giebt das einfachere und rascher auszuführende letztere Verfahren nach Lunge's Manipulationsweise [5] (s. unten) für die Technik meist genügende Resultate; müssen dieselben sehr genau sein, so ist aus der Lösung vor dem Fällen mit Chlorbarium das Eisen durch Ammoniak auszuscheiden, wodurch die Zeit der Analyse etwa um nur eine Stunde verlängert wird.

Bei der trockenen Aufschliessung erhält man sämmtlichen Schwefel des Minerals u. s. w., mag derselbe an Eisen oder an andere Metalle oder Erden gebunden sein, während bei der nassen Aufschliessung die gebildeten Sulfate von Blei, Baryt und grossentheils

1) Fresen. Ztschr. 9, 62; 16, 19, 22. 2) Ebend. 9, 313. 3) Löslichkeit des schwefelsauren Barytes in Säuren in Chem. News 24, 61, 66 (Teschemacher); 24, 140 (Glendinning). Fresen. Ztschr. 19, 53, 419 (Fresenius). 4) Fresen. Ztschr. 16, 339; 19, 53, 419. 5) Lunge, Handb. d. Sodaindustrie (Analyse der Pyrite) 1879, Bd. 1, S. 91. Fresen. Ztschr. 19, 419.

auch von Kalk (vom Schwefel des Gypses können sich bei 44—48-procentigem Pyrit bis 0.5 Proc. lösen) mit der Gangart auf dem Filter bleiben, welches Verhalten ein Vortheil der nassen Methode, z. B. bei der Werthbestimmung der Pyrite für die Schwefelsäurefabriken ist, da für diese der an Blei, Baryt und Kalk gebundene Schwefel keinen Werth hat.

Aufschliessungsmethoden.

Zur Aufschliessung[1]) kiesiger Erze oder Schwefelmetalle enthaltender Substanzen (Steinkohlen, Cokes u. s. w.) lassen sich unter anderen folgende Methoden anwenden:

Trockener Weg.

1) Aufschliessen auf trockenem Wege, und zwar

a) durch Alkalien. Bei diesem, allerdings etwas umständlicheren Verfahren bleibt vorhandenes Eisen im Rückstande, wodurch nach Obigem (S. 521) eine genauere Schwefelbestimmung ermöglicht wird. Wie bemerkt, wird die Schwefelsäure aus Sulfaten (Gyps, Schwerspath, Bleivitriol u. s. w.) bei diesem Verfahren mit in Lösung gebracht.

Beispiele.

α) Kiese, Abbrände und ausgelaugte Kiesrückstände. Fresenius[2]) mengt 0.5 g des sehr fein geriebenen Kieses im Platintiegel mittelst eines abgerundeten Glasstabes mit 10 Thln. einer Mischung von 2 Thln. trockenem kohlensauren Natron und 1 Thl. Salpeter, erhitzt allmählich über einer Berzeliuslampe (eine Gasflamme kann Schwefel in die Schmelze bringen) bis zum Schmelzen, lässt erkalten, erwärmt den Rückstand mit Wasser, leitet Kohlensäure in die Lösung zur Ausfällung eines etwa aufgenommenen Bleigehaltes, filtrirt, kocht den Rückstand mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, filtrirt und wäscht mit kochendem Wasser, dem etwas kohlensaures Natron zugesetzt worden, aus, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Das Filtrat wird zur Austreibung der Kohlensäure unter Salzsäurezusatz erhitzt, mit Salzsäure in einer Porzellanschale zum Austreiben der Salpetersäure zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit 2 ccm verdünnter Salzsäure befeuchtet, Wasser hinzugethan, erhitzt, filtrirt, Chlorbarium zum heissen Filtrate zugefügt, nach einiger Zeit der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, das Filter eingeäschert, das Barytsalz geglüht und gewogen. Zur Abscheidung beigemengter Salze wird das Sulfat im Platintiegel mit verdünnter Salzsäure erhitzt, verdünnt, filtrirt, unter Zusatz von etwas Chlorbarium im Wasserbade fast bis zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, durch ein kleines Filter filtrirt, ausgewaschen, getrocknet, das Filter in einer Platinspirale über dem Platintiegel verbrannt, in welchem die Hauptmenge des mittlerweile getrockneten schwefelsauren Barytes enthalten ist, geglüht und gewogen. Ein Schwefelsäuregehalt der Ingredienzien muss in Abzug gebracht werden. — Von Abbränden und ausgelaugten Rückständen schmilzt man nach dem Trocknen bei 100° C. 1 g mit 5 Thln. eines Gemisches von 4 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter, und verfährt sonst wie oben. — Die Bestimmung eines Kupfergehaltes des Kieses geschieht in der S. 245 angegebenen Weise.

1) Post, chem. techn. Analyse 1, 410. Böckmann's Methode in Fresen. Ztschr. 21, 1.
2) Fresen. Ztschr. 16, 339, 340; 19, 53, 419.

β) Deutecom[1]) erhitzt 1 g Pyrit mit 8 g eines Gemenges von gleichen Theilen chlorsaurem Kali, kohlensaurem Natron und Chlornatrium in einem grossen bedeckten Porzellantiegel erst langsam bis zur vollständigen Austrocknung, dann bei stärkerer Hitze bis zum Schmelzen. Die erkaltete, mit kochendem Wasser behandelte Schmelze wird mit dem Rückstande in einen Messkolben von 220 ccm Inhalt gethan, filtrirt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und die Schwefelsäure in aliquoten Theilen, z. B. in 50 ccm, bestimmt.

γ) Von Mineralkohlen und Cokes erhitzt Eschka[2]) 1 g mit 1 g gebrannter Magnesia und 0.5 g kohlensaurem Natron in einem schief gelegten Platintiegel bei Luftzutritt bis zum Verbrennen der Kohle während $^3/_4$—1 St. unter öfterem Umrühren, reibt den erkalteten Rückstand im Tiegel mittelst Glasstabes mit 0.5—1 g salpetersaurem Ammoniak zusammen, glüht bei aufgelegtem Deckel 5—10 Min., löst in 200 ccm heissem Wasser, dampft auf 150 ccm ein, filtrirt, säuert mit wenig Tropfen Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure durch Chlorbarium, wobei wegen des geringeren Salzsäurezusatzes ein reinerer schwefelsaurer Baryt erfolgt.

Ein ähnliches Verfahren für Steinkohlen, Cokes, Kiese, Schiesspulver u. s. w. befolgt Hayes[3]), welcher 1 g der Substanz mit 1 g Kalkbrei in einem Platintiegel eintrocknet, die erkaltete trockene Masse zerkleinert, im Muffelofen bei Luftzutritt glüht, zur erkalteten kohlefreien Masse 3 ccm concentrirte Lösung von salpetersaurem Ammoniak setzt, zur Trockne bringt, 5 Min. in Rothgluth versetzt, nach der Abkühlung in verdünnter Salzsäure löst und mit Chlorbarium fällt.

δ) Fahlberg[4]) schmilzt die Substanz mit überschüssigem Aetzkali im Silbertiegel, laugt aus, fügt Bromwasser, dann Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, erhitzt und fällt die Lösung durch Chlorbarium.

b) Durch Erhitzen im Sauerstoffstrome.[5]) Brennmaterialien geben hierbei schweflige Säure, welche in bromhaltige Salzsäure geleitet und daraus die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt wird (S. 449). Das Erhitzen des Brennmateriales geschieht in je einem Porzellanschiffchen in einer 60—80 cm langen Glasröhre, welche in einem organischen Verbrennungsofen (Fig. 26, S. 81) unter Zuleiten von Sauerstoff erhitzt wird. Die schweflige Säure leitet man in eine mit bromhaltiger Salzsäure gefüllte U-Röhre, hinter welcher noch eine zweite solche Röhre mit sehr verdünnter Salzsäure zur Aufnahme übergehenden Bromes befindlich. Nachdem die Substanz verbrannt, treibt man möglicher Weise im Glasrohre condensirte Flüssigkeit, sowie den gasförmigen Inhalt durch den Sauerstoff- oder Luftstrom ins Brom. Die Flüssigkeit wird dann in ein Becherglas gethan, die Verbrennungsröhre nachgespült, die Flüssigkeit mit Chlorbarium versetzt, zur Austreibung des überschüssigen Broms erhitzt u. s. w. Bei Substanzen, welche mit oder ohne Zersetzung flüchtig sind, bedarf es eines complicirteren Apparates. — Zulkowsky[6]) wendet statt salzsaurer Bromlösung zur Oxydation der

1) Fresen. Ztschr. 19, 313. 2) Oest. Ztschr. 1874, S. 111. 3) B. u. h. Ztg. 1875, S. 228. 4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 1187. 5) Fresen. Ztschr. 12, 33, 178 (Sauer); 14, 16 (Muck). Muck, chem. Aphorismen über Steinkohlen. Bochum 1873. Fischer, Techn. der Brennstoffe, S. 120 (Mixter). 6) Dingl. 241, 52.

schwefligen Säure eine Lösung von Aetzkali und unterbromigsaurem Kali an.

Nasser Weg.

2) Aufschliessen auf nassem Wege, und zwar a) durch oxydirende Säuren.

α) Nach Lunge (S. 521) wird im Stahlmörser und in einer Achatschale gepulverter und gebeutelter Pyrit mit 50 Thln. Königswasser (1 rauchende Salzsäure und 3—4 Salpetersäure von 1.36—1.4 specifischem Gewichte) in einem zu bedeckenden geräumigen Becherglase übergossen und, wenn eine Reaction nicht sofort erfolgt, das Gefäss auf dem Wasserbade schwach erwärmt, bis eine lebhafte Reaction eintritt, dann das Becherglas vom Wasserbade so lange entfernt, bis die Reaction sehr schwach geworden, worauf man weiter erwärmt, wo dann gewöhnlich nach 10 Min. die Aufschliessung beendigt ist. Etwa ausgeschiedener Schwefel muss durch Zusatz einer neuen Portion Königswasser oxydirt werden. Man dampft die Lösung zur Entfernung der Salpetersäure mit einem Ueberschusse von Salzsäure im Wasserbade oder auf dem Sandbade zur Trockne und feuchtet die Masse mit starker Salzsäure an, wo dann beim schwachen Erwärmen keine salpetrige Säure sich mehr entwickeln darf. Nimmt man zu viel Salzsäure, so löst sich darin demnächst in der Hitze etwas schwefelsaurer Baryt; bei zu wenig Säure werden nicht alle Eisensalze gelöst. Die Lösung wird sodann verdünnt, wobei gelöstes Bleisulfat unlöslich wird, filtrirt, zum Kochen erhitzt, das Becherglas von der Lampe genommen und Chlorbariumlösung (am besten eine abgemessene Menge einer concentrirten Lösung von bestimmtem Gehalte) siedend heiss hinzugefügt. Man rührt um, lässt 15—30 Min. stehen, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlage völlig klar geworden, decantirt, thut auf den Niederschlag kochendes Wasser, giesst dasselbe nach 2—3 Min. ab, wiederholt das Decantiren noch 2—3 mal, filtrirt am besten durch dänisches Filtrirpapier (S. 42) bei passendem Trichter (S. 42) und wäscht mit kochendem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser beim Verdunsten keinen Rückstand mehr giebt, trocknet, verbrennt das Filter und glüht nicht zu heftig. Erscheint der Niederschlag von Eisenoxyd röthlich, so wird derselbe nochmals mit Salzsäure behandelt (S. 521).

Zur Erzielung möglichst genauer Resultate, allerdings auf Kosten der Zeit, fällt man aus oben angegebenen Gründen (S. 521) vor Zusatz von Chlorbarium das Eisen aus der mässig warmen Flüssigkeit mit Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse, filtrirt nach 10 Min. und wäscht mit siedendem Wasser so lange (etwa $^1/_2$ St.) aus, bis Chlorbarium keine Trübung mit dem Waschwasser mehr giebt. Es bleibt dann in dem Eisenniederschlage keine Schwefelsäure zurück.

β) Man zersetzt 1 g Kies u. s. w. durch rauchende Salpetersäure, kocht fast alle Säure weg, fügt Salzsäure hinzu, erhitzt, bis aller Schwefel in Schwefelsäure übergegangen (wird zu lange erhitzt, so kann sich merklich Schwefelsäure verflüchtigen), dampft zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt aus dem erhitzten Filtrate durch Chlorbarium. Da, wie oben bemerkt (S. 521), der schwefelsaure Baryt in der sauren, Eisenchlorid enthaltenden Lösung etwas löslich ist, so muss zur Erzielung genauer

Resultate das Eisen durch Ammoniak beseitigt werden. Auch Crosby[1]) hat gefunden, dass durch Kochen mit Salpetersäure aus Cokes nicht aller Schwefel erhalten werden kann.

b) Durch Salzsäure. Durch Behandeln von einfachen Schwefelmetallen mit Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt, dieser in Brom geleitet und die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt, z. B. bei Schwefel in Eisenverbindungen (S. 449) oder in Werkblei.[2])

Schwefel als Schwefelmetall.

B. Bestimmung des Schwefels als Schwefelmetall. Man entwickelt aus dem einfachen Schwefelmetall Schwefelwasserstoff und leitet denselben in eine Metallsalzlösung, aus welcher dann das Schwefelmetall gefällt wird. Zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffes kann man Salzsäure anwenden und das Gas in eine Cadmiumlösung leiten (S. 450), am besten eine Lösung von Cyancadmium in Cyankalium.

Zu Creuzot bestimmt man nach Rollet[3]) geringe Schwefelmengen in Producten der Eisenindustrie, in den Erzen und Brennmaterialien dadurch, dass man über die in einer Porzellanröhre erhitzte Substanz ein Gemisch von $^3/_4$ Wasserstoff und $^1/_4$ Kohlensäure und den dabei gebildeten Schwefelwasserstoff in eine Silberlösung leitet, um den Schwefel als Schwefelsilber zu bestimmen.

Theorie der Titrirmethoden.

232. Maassanalytische Proben zur Ermittelung des ganzen Schwefelgehaltes. Die maassanalytischen Methoden beruhen darauf, den Schwefel, ähnlich wie bei den gewichtsanalytischen Methoden (S. 522), auf nassem (Ricqlès' Verfahren) oder trockenem Wege in Schwefelsäure zu verwandeln und diese durch titrirte Chlorbariumlösung zu bestimmen (Verfahren in Freiberg und zu Lend, Methoden von Anthon und Ricqlès) oder einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron durch die gebildete Schwefelsäure theilweise zu sättigen und das übrig bleibende kohlensaure Natron zu titriren (Pelouze's Verfahren). Wildenstein erhöht die Genauigkeit der ersteren Probe durch Zurücktitriren des überschüssig zugesetzten Chlorbariums durch chromsaures Kali. Das Aufschliessen der Probesubstanz kann, ähnlich wie bei Gewichtsanalysen, auf trockenem oder nassem Wege geschehen (S. 522). Die Proben erfordern, wenn sie einfach bleiben sollen (Freiberger Probe), grosse Uebung, sind nicht so genau wie Gewichtsanalysen und sparen bei Anwendung von Tupfproben gegen jene nicht viel an Zeit. Auch kann durch Behandlung einfacher Schwefelmetalle mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt werden und dieser titrirte Jodlösung[4]) zersetzen (S. 451).

A. Titriren auf Schwefelsäure.

Freiberger Verfahren.

1) Freiberger Verfahren.[5]) Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in gerösteten Bleierzen, Lechen u. s. w. wird 1 g möglichst fein geriebenes Probirgut mit 2 g reinem Salpeter und ebenso viel trockenem kohlensaurem Natron in einer Porzellanschale zusammen-

1) B. u. h. Ztg. 1879, S. 390. 2) Ebend. 1880, S. 435. 3) Dingl. 233, 124. 4) Ebend. 241, 53 (Gröger). 5) Plattner, metallurg. Röstprocesse, 1856, S. 378. Oest. Ztschr. 1871, Nr. 21 (mit Tupfprobe).

gerieben, in einem Schälchen von starkem Eisenbleche von etwa 25 cm Tiefe und 55 cm oberem Durchmesser mit einer dünnen Lage Salpeter bedeckt und auf einen Ansiede- oder Röstscherben gesetzt, welchen man in der nicht zu stark rothglühenden Muffel erhitzt. Nachdem die Masse nach 5—8 Min. ruhig geworden, nimmt man das Schälchen aus dem Ofen, weicht die erkaltete Masse mit heissem Wasser auf, filtrirt in ein kleines Becherglas, wäscht den Rückstand mit möglichst wenig Wasser aus, fügt allmählich einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu, treibt durch Erhitzen auf dem Sandbade die salpetrige Säure aus und lässt zu der heissen, möglichst concentrirten Lösung titrirte Chlorbariumlösung aus einer in $^1/_4$ ccm getheilten Bürette allmählich zutröpfeln, wobei man nach dem jedesmaligen Zusetzen und Umrühren dem Niederschlage Zeit zum Absetzen lässt. Erscheint bei neuem Zusatze keine weisse Trübung mehr, so ist die Reaction beendigt. Man kann mehrere solcher Proben in etwa 2 Stunden Zeit anfertigen. Die Chlorbaryumlösung wird erhalten durch Auflösen von 15.87 g des Salzes ($BaCl_2 + 2H_2O$) in 10 ccm Wasser, wo dann 100 ccm 2 g Schwefel entsprechen, so dass bei Anwendung von 1 g Substanz jeder verbrauchte ccm 2 Proc. Schwefel = 5 Proc. Schwefelsäure angiebt.

Die Resultate dieser Probe werden sicherer, wenn man das Reactionsende mittelst einer Tupfprobe bestimmt, indem man von Zeit zu Zeit einige mit einem Glasrohre entnommene Tropfen durch ein ganz kleines Filter auf eine Glasplatte mit schwarzer Unterlage filtrirt, auf welcher eine Anzahl Tropfen von verdünnter Schwefelsäure und Chlorbariumlösung sich befinden. Giebt das Filtrat noch mit dem Chlorbariumtropfen eine Trübung, so wirft man das Filterchen zur titrirten Probeflüssigkeit zurück, titrirt mit Chlorbariumlösung weiter und hört auf, wenn ein filtrirter Tropfen sowohl mit Schwefelsäure, als mit Chlorbarium eine ganz leichte Trübung giebt.

Ein ähnliches Verfahren wird für Kiese zu Lend[1]) im Salzburg'schen angewandt.

Anthon's Verfahren.

2) Anthon's Verfahren.[2]) 1—2 g feingepulverter Kies u. s. w. werden mit 4—5 Thln. Kalisalpeter und $1^1/_2$ Thln. calcinirter Soda in einem Porzellantiegel oder Glaskolben bei dunkler Rothglühhitze geschmolzen, 15—20 Min. lang die Masse noch im Glühen erhalten, nach dem Erkalten mit heissem Wasser extrahirt, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und die Schwefelsäure mittelst Chlorbariumlösung titrirt.

Zur Bestimmung eines anwesenden Arsengehaltes filtrirt man den schwefelsauren Baryt ab und fällt aus dem sauren Filtrate durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelarsen, welches in einer verstöpselten Flasche 10—20 Stunden stehen bleibt, dann filtrirt, gewaschen, getrocknet und aus seinem Gewichte annähernd der Arsengehalt gefunden wird, indem 100 Schwefelarsen 48.3 Arsen geben. In dem Rückstande vom Schmelzen und Auslaugen kann man nach dem Auflösen in Salzsäure das Eisen durch Ammoniak fällen und in der ammoniakalischen Lösung einen Kupfergehalt nachweisen (S. 256).

Ricqlès' Verfahren.

3) Ricqlès' Methode.[3]) Ein Gemenge von 1 g Probirgut mit 4 g chlorsaurem Kali wird tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, die

1) Oest. Ztschr. 1862, S. 306. 2) Dingl. 161 115. 3) B. u. h. Ztg. 1862, S. 117.

Lösung filtrirt, auf 20 ccm verdünnt und mit Chlorbariumlösung titrirt, welche in 1 l 38.15 g reines Chlorbarium enthält, die 5 g Schwefel ausfällen. Jedes Cubikcentimeter Lösung entspricht dann $^5/_{1000} = ^1/_2$ Proc. Schwefel. Die Reaction ist beendigt, wenn ein Tropfen der Probeflüssigkeit mit Schwefelsäure eine leise Trübung giebt.

Wildenstein's Verfahren.

4) Wildenstein's Methode.[1]) Man fällt die schwefelsäurehaltige, auf 45—55 ccm verdünnte saure Lösung mit titrirter Chlorbariumlösung, bis ein geringer Ueberschuss von letzterer vorhanden, kocht $^1/_2$—1 Minute, indem man die Lösung vorher mit kohlensäurefreiem Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt, und fügt eine titrirte Lösung von neutralem chromsaurem Kali immer in Quantitäten von nur $^1/_2$ ccm zur Fällung der überschüssigen Baryterde so lange zu, bis die Flüssigkeit eine deutlich gelbe Farbe zeigt, wenn man sie umschwenkt und einige Zeit klären lässt. Dann tröpfelt man wieder einige Tropfen Chlorbariumlösung bis zur Entfärbung hinzu, indem man dem entstehenden Niederschlage zum Absetzen jedesmal Zeit lässt oder einige Tropfen abfiltrirt. 1 ccm Chlorbariumlösung fällt zweckmässig 0.015 g Schwefelsäure und 1 ccm Chromlösung entspricht 0.01 g Schwefelsäure. Fleischer hat die Wildenstein'sche Methode auch für farbige Lösungen von Kupfer-, Nickel- und Kobaltsulfat tauglich gemacht.

Brügelmann's Verfahren.

5) Brügelmann's Methode.[2]) Um den Endpunkt der Ausfällung zu erkennen, bedient sich Wildenstein[3]) einer Glasflasche mit abgesprengtem Boden von 900—950 ccm Inhalt und mit nach unten gekehrtem Halse, durch welchen ein kleines Heberfilter in das Gefäss reicht. Mittelst des letzteren kann man jeder Zeit eine Probe klar abziehen und durch Zusatz von ein paar Tropfen titrirter Chlorbariumlösung aus der Bürette erkennen, ob die Endreaction erreicht wird. Statt der Glasflasche verwendet Brügelmann ein gewöhnliches Becherglas von 250 ccm Inhalt, über dessen Rand ein kleines Heberfilter in die heisse Flüssigkeit taucht, nachdem man dasselbe durch Eintauchen mit heissem Wasser ganz angefüllt hat. Die eintauchende Trichterglocke, welche mit das Filtrirpapier einschliessendem Baumwollenstoffe dicht überbunden ist, steckt in einem Kautschukrohre, welches gekrümmt auf dem Becherglasrande liegt. Daran schliesst sich ein Glasrohr wieder mit Kautschukrohr und Quetschhahn am Ende, welches in ein Reagensglas mündet. Die Länge des Rohres vom Ende bis zur obersten Krümmung beträgt 18—20 cm. Dieser Apparat hat kleinere Dimensionen, man kann deshalb mit concentrirteren Lösungen arbeiten, die Flüssigkeit fortwährend im Sieden erhalten und so genau titriren, dass der Fehler 0.1 ccm der anzuwendenden Fünftel-Normal-Chlorbariumlösung nicht überschreitet. Die Oeffnung des Saugfilters beträgt etwa 1.5 cm bei 15 ccm Fassungsraum der ganzen Saugvorrichtung. Die zum jedesmaligen Titriren, sowie zur Stellung des Titers dienende Flüssigkeit betrage 150—200 ccm. Der Versuch ist beendigt, wenn 0.1 ccm Chlorbariumlösung in einer klar abgesaugten Probe nach dem Umschütteln keine Trübung mehr zeigt. Die Fünftel-Normal-Chlor-

---

1) B. u. h. Ztg. 1863, S. 6. Wagner's Jahresber. 1861, S. 148. 2) Fresen. Ztschr. 16, 19, 22. 3) Ebend. 1, 431.

bariumlösung mit 24.392 g $BaCl_2 + 2$ aq. im Liter entspricht auf 1 ccm nur 0.0008 Schwefelsäure = 0.00028 Schwefel und man kann bis auf $^1/_{10}$ ccm mit Sicherheit titriren.

Precht's Verfahren.

6) Precht's Verfahren.[1]) Man fügt zu der mit Chlorbarium im Ueberschusse gefällten Lösung 10 ccm saures chromsaures Kali von der Concentration, dass 2 Volumina der letzteren durch 1 Volumen Chlorbarium gefällt werden; neutralisirt mit Natronlauge bis zum Uebergehen der rothen Farbe in eine gelbe (sollte die Lösung nicht gelb sein, so werden noch 10 ccm Chromatlösung zugesetzt), füllt den Halbliterkolben bis zur Marke, filtrirt einen Theil der Flüssigkeit und titrirt 50 ccm = $^1/_{10}$ derselben mit einer mit Schwefelsäure angesäuerten Eisenvitriollösung in der Art, wie umgekehrt Eisen bestimmt wird (S. 431); letztere Lösung hat zweckmässig eine solche Concentration, dass 10 Volumina durch 1 Volumen Chromatsalz oxydirt werden, weil von der letzteren nur $^1/_{10}$ zum Zurücktitriren genommen wird. Die Endreaction wird durch Eintritt einer grünen Farbe angezeigt. Die genaue Bestimmung geschieht durch einen Tropfen Eisenkaliumcyanid auf einem Porzellanteller. Die Methode, u. A. bei den Untersuchungen der Stassfurter Salze in Anwendung gebracht, ist nicht anwendbar, wenn auf Chromsäure reducirend und auf Eisenoxydul oxydirend wirkende Substanzen vorhanden sind.

B. Titriren auf kohlensaures Natron.

Pelouze's Verfahren.

Pelouze's Methode.[2]) Man erhitzt 1 g Kies u. s. w. mit 5 g reinem und trockenem kohlensaurem Natron, 7 g chlorsaurem Kali und 5 g geglühtem Chlornatrium in einem eisernen Löffel allmählich, versetzt das Gemenge noch 8—10 Min. in Rothgluht, laugt die Schmelze aus und bestimmt in dem Filtrate mit Normalschwefelsäure (S. 46) den Theil des von der beim Schmelzen gebildeten Schwefelsäure nicht gesättigten kohlensauren Natrons, wo sich dann durch Rechnung der Schwefelgehalt finden lässt. Von gerösteten Erzen nimmt man 5 g und schmilzt mit 5 g kohlensaurem Natron und 5 g chlorsaurem Kali. Es lassen sich in 30—40 Min. mehrere Proben anstellen, bei welchen das Reactionsende deutlicher als bei der Fällung mit Chlorbarium hervortritt. Diese Probe besitzt nach Kolb Fehlerquellen einerseits in der Bildung von kieselsaurem Natron, andererseits in der Zersetzung des chlorsauren Kalis bei Gegenwart von Eisenoxyd in Chlor, Sauerstoff und Aetzkali. Diese Fehlerquellen sollen vermieden werden, wenn 1 g Erz mit 5 g Soda und 50 g Kupferoxyd bei dunkler Rothgluth geschmolzen, die Schmelze ausgelaugt, filtrirt und im Filtrate das überschüssige kohlensaure Natron volumetrisch bestimmt wird.

233. Bestimmung der schwefligen Säure und Schwefelsäure in Röstgasen.

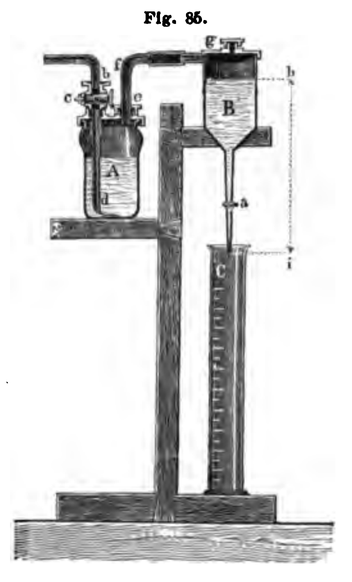
Schweflige Säure.

1) Die Bestimmung der schwefligen Säure beruht auf der Umsetzung von schwefliger Säure und Jod in Schwefelsäure und Jodwasserstoff ($SO_2 + 2J + 2H_2O = 2HJ + SO_3, H_2O$) und geschieht nach

1) Fresen. Ztschr. 18, 521. 2) Polyt. Centralbl. 1862, Nr. 1.

Reich[1]) in der Weise, dass man eine zweifach tubulirte Flasche A (Fig. 85) mit Blechdeckel durch den Hals e zu etwa $^2/_3$ mit Wasser füllt, etwas Jodlösung (1.27 g Jod in möglichst wenig Jodkalium gelöst und zu 1 l verdünnt) und etwas blaufärbenden Stärkekleister hinzuthut und durch den Tubulus b eine unten etwas gekrümmte ausgezogene Glasröhre d durch einen luftdicht schliessenden Stöpsel so tief einsteckt, dass das krumme Ende bis nahe an den Boden der Flasche A reicht. Diese Glasröhre wird dann mittelst eines Dreiweghahnstückes c mit einem rechtwinklig gebogenen $^1/_2$ zölligen Messing- oder Kupferrohre in Verbindung gesetzt, dessen horizontaler Schenkel durch eine Oeffnung in den Canal u. s. w. eingesteckt wird, welchem Röstgase entnommen werden sollen. Nachdem man die Flasche A durch das Rohr f in einem Korke, welcher mit einer innen mit Schraubenmutter versehenen Hülse luftdicht festgemacht ist, mit dem durch Oeffnung g ganz mit Wasser zu füllenden Aspirator luftdicht in Verbindung gebracht hat, lässt man bei geschlossenem Hahn c durch Oeffnen des Hahnes a so lange Wasser aus B ablaufen, bis infolge der Luftverdünnung in A und B das Wasser in B durch den Druck der äusseren atmosphärischen Luft getragen wird. Jetzt schliesst man a, öffnet c und lässt dann wieder nach Oeffnung von a langsam Wasser aus B ab, bis sich durch den Gehalt des durch b eintretenden Gases an schwefliger Säure das blaue Wasser in A entfärbt hat, worauf man a wieder schliesst. Die Entfärbung erfolgt, nachdem das freie Jod, welches mit Stärke sich bläut, in Jodwasserstoff umgewandelt ist. Jetzt öffnet man bei e den Tubulus, setzt ein genau abgemessenes Volum (20 ccm) der titrirten Jodlösung hinzu, wobei sich die Flüssigkeit wieder blau färbt, schliesst e, öffnet vorsichtig den Hahn a und lässt durch diesen so lange Wasser abtropfen, bis die Flüssigkeit in der Röhre d bis zur Spitze nach unten herabgedrückt ist. Dann wird a schnell geschlossen, der Messcylinder C untergesetzt, c und a vorsichtig geöffnet und so lange Wasser aus B ablaufen gelassen, bis die Flüssigkeit in A entfärbt ist. Dann schliesst man rasch a und liest die Menge des Wassers im Messcylinder ab, welche dem Volum der durch b eingesogenen Gase entspricht. Aus der Wassermenge und dem bekannten Jodgehalte der 20 ccm Jodlösung lässt sich der Procentgehalt der Röstgase an schwefliger Säure berechnen. 1 ccm der ersteren entspricht 0.32 mg der letzteren und sind

Fig. 85.



1) B. u. h. Ztg. 1858, S. 165 (Reich); 1881, S. 193 (Hasenclever). Winkler, Anleitung zur chem. Untersuchung der Industriegase 1876, S. 13, 17 u. f. Derselbe, über Gasanalyse in Fresen. Ztschr. 12, 74, 191. (Der Reich'sche Apparat ist u. A. von Gebrüder Muencke in Berlin, Louisenstr. 58, zu 25 ℳ zu beziehen.) Post, chem. techn. Analyse 1, 414.

n ccm Jodlösung in *A* eingebracht, so zeigen dieselben nach der Entfärbung 0.00032 . n g schweflige Säure an, welche bei 0° Temperatur und 768 mm Barometerstand einem Volumen von 0.1104 . n ccm entsprechen. Nennt man m die Menge des ausgelaufenen Wassers, so enthält, ohne Rücksicht auf Barometer- und Thermometerstand, das Gemisch $\frac{11.04 \, . \, n}{m + 0.1104 \, . \, n}$ Volumproc. schweflige Säure; 1 l schweflige Säure wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 2.8731 g, und 0.00032 g davon nehmen, wie bemerkt, 0.1114 ccm Raum ein. Soll eine Correction wegen des Barometer- und Thermometerstandes vorgenommen werden, was aber meist nicht erforderlich ist, so muss die Höhe der Wassersäule hi in Rechnung gezogen werden. In den Gasen anwesende Kohlensäure und Wasserdampf schaden nicht. Enthalten die zu untersuchenden Gase grössere Mengen Stickstoffsäuren, so erfolgen unsichere Resultate, indem die durch die schweflige Säure entfärbte Jodflüssigkeit wegen Wiederbelebung der Jodstärke sich von Neuem blau färbt oder bei langsamer Aspiration von Gasen mit wenig schwefliger Säure sich gar nicht entfärbt. Nach mehreren Versuchen färbt sich die entfärbte Flüssigkeit in *A* wieder blau durch Abscheidung von Jod aus der in grosser Menge vorhandenen Jodwasserstoffsäure. Es ist sodann *A* zu entleeren und frisches Wasser nebst Stärkekleister hineinzuthun.

Schwefelsäure.

2) Zur Bestimmung der in Röstgasen enthaltenen Schwefelsäure werden diese nach Hasenclever mittelst Aspirators durch zwei Flaschen gesaugt, von welchen die erste $^1/_{10}$ Jodlösung und die zweite Sodalösung enthält. Durch das Jod wird die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt (S. 528) und die von der Jodlösung nicht absorbirte Schwefelsäure der Gase in der zweiten Flasche durch das kohlensaure Natron gebunden. Letzteres wird mit Salzsäure neutralisirt und die entwickelte Kohlensäure, welche noch Spuren von schwefliger Säure enthalten könnte, die durch Jod nicht oxydirt worden, lässt man durch die Jodlösung in die erste Flasche entweichen, um diese Spuren noch zu oxydiren. Die Mischung beider Flüssigkeiten wird auf 1 l verdünnt und in einem Theile das überschüssige Jod durch $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron (S. 435) zur Bestimmung der schwefligen Säure ermittelt und in einem zweiten der Totalgehalt an Schwefelsäure, also der in den Gasen enthaltenen und der durch Oxydation der schwefligen Säure entstandenen Schwefelsäure durch Chlorbarium niedergeschlagen. Rechnet man nun die durch Jod gefundene schweflige Säure in Schwefelsäure um und zieht die gefundene Zahl von der Gesammtschwefelsäure ab, so ergiebt sich die Menge der in den Gasen enthaltenen Schwefelsäure.

XVI. MANGAN.

Zweck der Proben.

234. Allgemeines. Die hierher gehörigen Proben können bezwecken:

1) Die Ermittelung der Sauerstoff- oder Chlormengen, welche die Manganerze (Braunsteine) beim Behandeln mit Säuren zu entwickeln vermögen (Braunsteinproben);

2) im siderometallurgischen Interesse entweder die Bestimmung des Gehaltes an Manganoxydul in Eisenerzen, welches auf die Schlackenbildung und die Bildung verschiedener Eisencarburete wesentlich influirt, oder des Gehaltes an Mangan in Eisenverbindungen (Spiegeleisen, Ferromangan), welche neuerdings bei der Stahlbereitung eine wichtige Rolle spielen.

---

1. Capitel.

Braunsteinproben.

Handelswerth der Braunsteine. Sauerstoff- und Chlormenge.

235. Allgemeines. Der Handelswerth eines Braunsteines hängt ab:

1) von der verwendbaren (disponibeln) Sauerstoffmenge, welche derselbe beim Behandeln mit Schwefelsäure giebt ($MnO_2 + SO_3 = MnO, SO_3 + O = 18.3$ Proc. O) oder der Chlormenge, welche beim Erwärmen des Braunsteines mit Salzsäure[1]) ($MnO_2 + 2ClH = MnCl_2 + 2H_2O + 2Cl = 81.2$ Proc. Cl) oder mit Kochsalz und Schwefelsäure ($MnO_2 + NaCl + 2SO_3 = MnO, SO_3 + Na_2O, SO_3 + 2Cl = 81.2$ Proc. Cl) sich entwickelt. Es lässt sich aus einem Braunsteine nur diejenige Sauerstoffmenge gewinnen, welche mehr darin enthalten ist, als dem Manganoxydul zukommt. 1 Aeq. dieses verwendbaren Sauerstoffes entspricht 1 Aeq. Mangansuperoxyd im Erze. Da Mangansuperoxyd (MnO_2) von allen Braunsteinerzen die grösste Menge Sauerstoff und Chlor entwickelt, so giebt man zur Werthbestimmung eines Braunsteines gewöhnlich dessen Gehalt nach Procenten Mangansuperoxyd an, welchem sie hinsichtlich ihrer Sauerstoff- oder Chlorentwickelungsfähigkeit entspricht, wenn auch gar kein Superoxyd darin vorhanden, wie z. B. im Hausmannit. Es ergeben nun die verschiedenen reinen Braunsteinerze in dieser Beziehung nachstehende Resultate:

Gehalt der Braunsteinsorten.

		Nutzbare		
	Mangangehalt	Sauerstoff	Chlor	Superoxyd
Pyrolusit MnO_2	63.2 Proc.	18.3 Proc.	81.2 Proc.	100 Proc.
Braunit Mn_2O_3	69.6 „	10.1 „	45.1 „	55.5 „
Manganit $Mn_2O_3 + H_2O$ . . .	62.5 „	9.0 „	40.1 „	50.0 „
Hausmannit MnO, Mn_2O_3 . .	72.0 „	6.8 „	30.6 „	37.7 „
Varvicit $MnO_2 + Mn_2O_3 + H_2O$	62.7 „	13.8 „	62.2 „	76.6 „

1) Dingl. 234, 79 (Pickering).

Von variabler Zusammensetzung sind Psilomelan (Hartmanganerz), MnO_2 mit als wesentlich MnO, BaO, K_2O und H_2O, zuweilen CoO, CuO, Li_2O und Wad, MnO_2 mit MnO und H_2O und gewöhnlich Fe_2O_3, BaO, Al_2O_3, SiO_2 u. s. w., ein Zersetzungsproduct von Manganerzen, in den mulmigen Varietäten am manganärmsten.

Braunsteine von bekannteren Vorkommnissen[1]) haben nachstehende Procentgehalte an Mangansuperoxyd: Laisa[2]) im Grossherzogthum Hessen-Darmstadt: Stückerze von der Klaubarbeit 65—70, Wascherze 55—60; Giessen[3]): Stückerze 70—95, Mulm 70—80, Wascherze 65—80, Durchschnitt aller Sorten (40—90 Proc.) 65 Proc.; Nassau[4]): Stückerze erster Classe 60—80, zweiter Classe 60—62, dritter Classe 50 bis 52, grobe Graupen in drei Sorten mit resp. 67, 56 und 50, feine Graupen in zwei Sorten mit resp. 60 und 48, Kläre in zwei Sorten mit resp. 62 und 40—42 Proc., Durchschnittsgehalt 50—60 Proc.; Sorten unter 50 Proc. sind zur Chlorbereitung wenig gangbar und werden wohl als manganhaltige Brauneisensteine zur Roheisendarstellung verkauft; Ilfeld[5]) am Harze: Sorte 1, 2 und 3 resp. 71, 60.8 und 36.5, Grabenschlieg 51, Kehrherdschlieg 44.2 Proc.; Elbingerode am Harz[6]) 60 Proc.; Thüringen[7]) 70—80, höchstens 85 Proc.; Huelva in Spanien[8]) 70—75 Proc.

Einfluss fremder Beimengungen.

2) Von den fremden Beimengungen der Qualität und Quantität nach. Von den durch die zur Zerlegung der Braunsteine angewandte Säure nicht zersetzbaren Substanzen (Quarz, Schwerspath, Thon) wird der Werth des Braunsteines durch deren Gewicht und den Raum, den sie während des Transportes und im Entwickelungsgefässe nutzlos einnehmen, herabgedrückt; auch können diese Substanzen die Einwirkung der Säure mechanisch erschweren. Noch schädlicher wirken aber in dieser Beziehung Substanzen, welche gleichzeitig von der Säure angegriffen werden (Kalk, Eisenoxyd, Manganoxydul, Alkalien) und einen unnützen Verbrauch davon herbeiführen. Zur Erkennung anwesender kohlensaurer Salze rührt man das Braunsteinpulver mit Wasser in einem Uhrglase an, bis alle Luftblasen entwichen sind, und fügt dann etwas verdünnte Salzsäure zu, wo sich dann Kohlensäure durch Bläschenbildung zu erkennen giebt.

Kalkgehalt.

Zur Bestimmung des Gehaltes an kohlensaurer Kalkerde, welche, ausser dass sie unnöthiger Weise Säure absorbirt, durch die Entwickelung von Kohlensäure bei der Chlorkalkbereitung störend wirkt, übergiesst man 1 g Braunstein mit verdünnter Salpetersäure, lässt unter öfterem Umrühren, wobei Aufbrausen stattfindet, etwa $\frac{1}{4}$ Stunde stehen, filtrirt auf ein gewogenes Filter, wäscht den Rückstand aus, trocknet bei 120° C. und wägt ihn, wo man dann aus der Differenz die Menge der kohlensauren Salze findet. 100 Thle. der letzteren sättigen 70.4 Thle. trockene Salzsäure oder 205 Thle. wässerige Salzsäure von 1.17 spec. Gew., welch letztere unnütz verloren geht. — Auch kann man die Kohlensäure im Fresenius-Will'schen Apparate (S. 538) bestimmen oder bei kleinen Mengen das Gas in Ammoniak leiten, durch Chlorcalcium kohlensauren Kalk niederschlagen und diesen alkali-

---

1) Zerrenner, die Manganerz-Bergbaue. Freiberg 1861. Ungarische Braunsteine aus dem Gemöer Comitat in Oest. Ztschr. 1875, Nr. 52. Algerien: B. u. h. Ztg. 1877, S. 433. Kaukasus: ebendas. 1881, S. 249. 2) Zerrenner, l. c. S. 7. 3) Ebend. l. c. S. 25. Tasche, Berg-, Hütten- und Salinenwesen des Grossh. Hessen 1858, S. 30. Ettling, in den Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 43, S. 2. Odernheimer, das Berg- und Hüttenwesen im Herzogth. Nassau. Wiesbaden 1865, Bd. 1, S. 217. 4) Zerrenner, l. c. S. 34. Odernheimer, l. c. 1865, Bd. 1, S. 205, 415, 456. 5) Zerrenner, l. c. S. 98. Kerl, in B. u. h. Ztg. 1853, S. 148. 6) B. u. h. Ztg. 1859, S. 383. Zerrenner, l. c. S. 103. 7) Ebend., l. c. S. 108. 8) Ebend., l. c. S. 175. Odernheimer, l. c. Bd. 1, S. 291.

metrisch bestimmen (S. 418). In England wird höchstens 1 Proc., zuweilen nur $^1/_2$ Proc. Kohlensäure zugelassen.

Glüht man 1 g Erz auf einem Röstscherben unter der Muffel und zieht von dem Glühverluste die auf eben angegebene Weise zu findende Kohlensäure ab, so erhält man die Menge des vorhandenen Wassers, des entwichenen Sauerstoffes und zuweilen organischer Stoffe.

Eisengehalt. Ein Gehalt an Eisenoxyd lässt sich nach der später zu erwähnenden Fikentscher-Nolte'schen Methode (S. 541) ermitteln, oder mittelst Zinnchlorürs (S. 432) oder der Mohr'schen Jodprobe (S. 435). 100 Thle. Eisenoxyd bedürfen zur Sättigung 69.8 Thle. trockene Salzsäure oder 199.2 Thle. Salzsäure von 1.17 spec. Gew. Durch einen Eisenoxydulgehalt, z. B. beigemengten Spath- oder Magneteisenstein (in manchen spanischen Erzen, mit einer astatischen Nadel zu prüfen), wird ein Theil des aus Salzsäure entwickelten Chlors zur höheren Oxydation des Eisenoxyduls verwandt und geht für die technische Nutzung verloren.[1]) Da für den Käufer nur das Chlor Werth hat, welches man wirklich, z. B. für die Chlorkalkbereitung, aus dem Braunsteine erhält, so sind die diese wirkliche Ausbeute an Chlor angebenden Braunsteinproben (z. B. von Bunsen und Gay-Lussac) denjenigen vorzuziehen, welche den Gesammtgehalt des entwickelten Chlors angeben, ohne dass dasselbe bei Vorhandensein von Eisenoxydul in der Praxis völlig zur Nutzung kommt (Chamäleonprobe, Fresenius-Will'sche Probe).

Erforderliche Säuremenge. Zur Ermittelung der zur Zerlegung eines Manganerzes erforderlichen Salzsäuremenge[2]) von bestimmtem specifischen Gewichte thut man in ein Glaskölbchen 4.36 g feingeriebenen Braunstein, 40 g Salzsäure von 1.09 spec. Gew. mit 18.2 Proc. Chlorwasserstoff und verschliesst dasselbe rasch mit einem Stöpsel, in dem sich ein meterhohes Glasrohr befindet, in welchem die beim Erwärmen entweichende Salzsäure sich wieder condensiren und in den Kolben zurückfliessen kann, während Chlor entweicht. Man erwärmt letzteren bis zur Zersetzung des Braunsteines, wirft in die Flüssigkeit ein oder mehrere gewogene Stücke Marmor, erwärmt bis zum Aufhören der Gasentwickelung, nimmt die Marmorstücke heraus und wägt sie nach dem Abspülen und Trocknen, wo dann der Gewichtsverlust die Menge der nach Zersetzung des Braunsteines noch vorhandenen freien Säure ergiebt, indem jedem cg gelösten Marmors 7.3 mg Chlorwasserstoff entsprechen. Bei einem zweiten Versuche behandelt man 40 g derselben Salzsäure in gleicher Weise mit Marmor ohne Braunsteinzusatz und erhält dabei einen grösseren Gewichtsverlust. Zieht man den geringeren von dem grösseren ab, so erhält man diejenige Menge Marmor, die der gebundenen Säure entspricht.

Statt dieser gewichtsanalytischen Bestimmung kann man auch eine maassanalytische vornehmen, indem man bei beiden Proben die Säure mit Normalnatronlauge bestimmt. Zur Probe mit Braunstein setzt man von letzterer so viel zu, bis beim Umschütteln nicht mehr verschwindende braunrothe Flocken von im Braunsteine stets vorhan-

---

1) Fresen. Ztschr. 8, 314. 2) Bolley-Stahlschmidt, Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen. 5. Aufl. S. 248.

denem Eisenoxydhydrate sich zeigen. Namhafte Mengen Eisen ergeben eine Fehlerquelle bei diesen Versuchen. — Fresenius [1]) stellt den Gehalt von 10 ccm mässig starker Salzsäure von etwa 1.10 spec. Gew. mit Kupferoxydammoniaklösung fest, erwärmt 10 ccm dieser Säure mit 1 g Braunstein in einem langhalsigen Kolben mit Rückflusskühler am Halse, erhitzt nach Zersetzung des Braunsteines kurze Zeit zur Entfernung noch gelösten Chlors, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser und titrirt die noch vorhandene freie Salzsäure mit Kupferoxydammoniaklösung. Die Differenz ergiebt die verbrauchte Säuremenge. Man darf nach Zersetzung des Braunsteines nicht zu lange erhitzen, um jeden Verlust an Salzsäure zu vermeiden.

Hinsichtlich des Säureverbrauches weichen die im Kleinen mit einigen Gramm Erz erfolgten Resultate häufig von den im Grossen erhaltenen ab, indem in letzterem Falle der Erfolg des Processes wesentlich mit von der Uebung der Arbeiter abhängt.

Bei der dokimastischen Untersuchung eines Braunsteines muss auf einen Kalk- oder Eisengehalt Rücksicht genommen werden, indem ein solcher auf das Proberesultat influiren kann, z. B. ein Eisen- und Kalkgehalt bei der Fresenius-Will'schen Probe, ein Eisenoxydgehalt bei dem Fikentscher-Nolte'schen Verfahren, sowie ein Eisenoxydulgehalt bei verschiedenen Proben (S. 533).

Einfluss.

3) Von der Constitution, welche ebenfalls verschiedene Säuremengen bei Erfolg derselben Chlormenge erforderlich macht. Es bedürfen zur Entwickelung von 2 Atomen Chlor: Pyrolusit 4 Atome Salzsäure ($MnO_2 + 2\,ClH = MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$), Braunit 6 Atome Säure ($Mn_2O_3 + 3\,ClH = 2\,MnCl_2 + 2\,Cl + 3\,H_2O$), Manganit ebensoviel und Hausmannit 8 Atome Säure.

Bestimmung der Oxydationsstufe.

Zur Bestimmung der in einem Braunsteine enthaltenen Oxydationsstufen des Mangans wägt man nach F. Mohr [2]) zweimal gleiche Mengen Erz ab und bestimmt in der einen mittelst der Braunsteinprobe von Fresenius-Will (S. 537) den Kohlensäureverlust, während die andere Probe durch sehr starkes Glühen bei Luftzutritt in Manganoxyduloxyd verwandelt und dann ebenfalls nach Fresenius-Will's Methode behandelt wird. Der durch Einwirkung der Kleesäure auf Manganoxyde an die erstere abgegebene freie Sauerstoff beträgt $^{16}/_{88}$ oder $^{2}/_{11}$ des Gewichtes der Kohlensäure, d. h. das vierte Atom Sauerstoff für die gebildeten 2 Atome Kohlensäure. Nennt man die aus dem rohen Braunsteine entwickelte Kohlensäure = A, so ist jene freie Sauerstoffmenge $\frac{2}{11}\,A = p$. Von dem durch Glühen erhaltenen Manganoxyduloxyd geben 3 Atome Manganoxydul 1 Atom Sauerstoff zur Bildung von 2 Atomen Kohlensäure ab nach der Formel $Mn_3O_4 = 3\,MnO + O$. Bezeichnet man die aus dem Oxyduloxyd entwickelte Kohlensäure mit B, so hat man 88 ($2\,CO_2$) : 213 ($3\,MnO$) = B : MnO, woraus sich ergiebt $MnO = \frac{213\,B}{88} = 2.4205\,B = m$.

1) Fresen., quant. Analyse. 6. Aufl. 2, 388. 2) Mohr, Titrirmethode. 4. Aufl., S. 635.

Enthält nun ein zu untersuchender Braunstein x MnO_2 und y Mn_2O_3, so ist $x + y = m + p$ (I). Da Mangansuperoxyd $0.1836 = \frac{16}{87}$, Manganoxyd $0.101 = \frac{16}{158.3}$ freien Sauerstoff enthält, die ganze Menge freien Sauerstoffes aber p ist, so hat man auch: $0.1836\,x + 0.101\,y = p$ (II).

Aus I erhält man $y = m + p - x$, aus II $y = p - \frac{0.1836\,x}{0.101}$, folglich ist $m + p - x = p - \frac{0.1836\,x}{0.101}$ oder $0.101\,(m + p) - 0.101\,x = p - 0.1836$ oder $0.0829\,x = p - 0.101\,(m + p)$ und $x = p - \frac{0.101\,(m + p)}{0.0829}$. Ist nun x bekannt, so ist y nach $I = m + p - x$. Statt der Fresenius-Will'schen Methode kann man auch die Levol'sche[1]) anwenden.

Wassergehalt.

4) Vom hygroskopischen Wassergehalte. Nach Fresenius[2]) bedarf es zur vollständigen Trocknung eines Braunsteines einer Temperatur von 120° C., indem man das Trocknen zweckmässig etwa $1^1/_2$ St. auf der Trockenscheibe (S. 85) vornimmt. Hydratwasser geht bei dieser Temperatur noch nicht weg. Für den Handel empfiehlt Fresenius den sehr feingepulverten Braunstein etwa 6 Stunden lang in einer dünnen Schicht bei etwa 100° C. zu trocknen und dann eine geeignete Reduction vorzunehmen, indem der bei letzterer Temperatur getrocknete Braunstein bei 120° C. noch 0.3—0.5 Proc. Wasser verliert. Zur Abkürzung der Trockenzeit erhitzt Mohr[3]) den Braunstein in einer dicken Metallschale auf einer kleinen Weingeistlampe, rührt mit der Kugel des Thermometers um, entfernt, sobald 110° C. angezeigt werden, das Feuer und rührt noch beständig um, wobei das Thermometer auf 120° C. steigt; dann lässt man die Schale unter einer Glasglocke mit Chlorcalcium erkalten und wägt rasch in einem Messingblechschiffchen (Taf. VI, Fig. 113) ab. Auf der Fresenius'schen Trockenscheibe (Taf. IV, Fig. 60) lassen sich gleichzeitig mehrere Proben trocknen.

Man ist fast überall im Braunsteinhandel übereingekommen, den Braunstein bei 100° C. zu trocknen, zu welchem Zwecke man denselben in einem flachen Schälchen von Messing oder Kupfer im Luft- oder Wasserbade erhitzt, bis zwei Wägungen übereinstimmen. Man wägt entweder bestimmte Mengen getrockneten Braunsteines in einem Uhrglase ab oder, wenn es auf grosse Genauigkeit ankommt, thut man die getrocknete Probe zur Verhütung der Feuchtigkeitsaufnahme noch heiss in Glasröhren von 12—14 cm Länge und 8—10 mm Weite, verkorkt diese, lässt erkalten und wägt dann ab. Um dabei eine Wiederaufnahme von Wasser zu vermeiden, wägt man das geschlossene Rohr, schüttet rasch eine entsprechende Menge Braunstein ins Lösegefäss und wägt das Röhrchen wieder, wobei man durch Feilstriche am Röhrchen eine gewisse Menge ungefähr markiren kann.

---

1) Fleischer, Titrirmethode 1876, S. 281. 2) Dingl. 135, 277. Polyt. Centralbl. 1855, S. 693, 746. Ann. d. Chem. u. Pharm. 61, 249 (de Vry). 3) Mohr, Titrirmethode 1862, S. 493.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes muss das Austreiben desselben bei derselben Temperatur geschehen, bei welcher das Trocknen behufs der Analyse verabredet ist. Man thut das Erz nach Fresenius in gröblicher Zerkleinerung (bei Zerstossen und Feinreiben könnte sich der Feuchtigkeitsgehalt ändern) in ein rundes Glasgefäss mit flachem Boden von 8—10 cm Durchmesser und 3 cm Höhe, welches durch eine aufgeschliffene Glasplatte bedeckt wird. Das Gefäss wird erst leer, dann mit Braunstein gefüllt und verschlossen gewogen. Nach Abnahme der Deckscheibe erhitzt man das Gefäss in einem Wasser-, Oel- oder Luftbade und trocknet so lange, bis zwei Wägungen des dann bedeckten Gefässes übereinstimmen. Statt eines Glasgefässes lässt sich auch ein Gefäss aus Weissblech mit Deckel anwenden. Kann der Feuchtigkeitsgehalt nicht am Orte der Lagerung des Braunsteines vorgenommen werden, so muss die genommene Durchschnittsprobe in eine trockene, gut zu verschliessende Flasche gethan werden.

Aggregatzustand des Erzes.

5) Vom Aggregatzustande des Erzes. Braunstein in Schliegform wird gewöhnlich weniger gut bezahlt, als solcher in Stücken. Für die Chlorentwickelung ist eine Schliegform nicht günstig, weil das zu dicht aufeinander liegende Pulver den Zutritt der Säure zu demselben erschwert. Dichtigkeit und Grösse der Stücke üben auch einen Einfluss auf den Säureverbrauch aus. Es ist z. B. der Braunstein von Huelva in Spanien schwerer löslich, als der nassauische und infolge dessen natürlich im Verhältniss zum Procentgehalte an MnO_2 im Preise niedriger. [1]) Weiche Sorten lösen sich leichter als harte. Salzsäure löst in Braunsteinen enthaltenes Eisenoxydul leichter als Schwefelsäure, wonach je nach der Anwendung der einen oder anderen Säure Differenzen in der Angabe des darstellbaren Chlorgehaltes entstehen können, indem in Wirklichkeit um so weniger Chlor gewonnen wird, je mehr Eisenoxydul von der Säure gelöst ist.

Handelsusance.

Man ist, wie bemerkt, im Handel übereingekommen, einen gewissen Superoxydgehalt als Norm anzunehmen und für jedes Procent darüber und auch bis zu einer gewissen Grenze darunter eine gewisse Summe mehr oder weniger zu bezahlen. In England z. B. gilt als Norm für den deutschen geringwerthigeren Braunstein ein Superoxydgehalt von 60 Proc. im trockenen Zustande, das Auf- und Abgeld für 1 Proc. beträgt per Tonne 2 Schilling; unter 57 procentiges Erz wird nicht angenommen. Für spanische und ähnliche Braunsteine gilt als Norm 70 Proc. Superoxyd mit $2^1/_2$ Schilling Auf- und Abgeld bei 65 Proc. unterster Grenze. Wegen minderen Säureverbrauches ist der Preis des 70 procentigen Braunsteines weit höher, als wenn man denselben nach 60 procentigem berechnet.

Braunsteinproben.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Mangansuperoxyd in einem Braunsteine bedient man sich sowohl des gewichts-, als des maassanalytischen Weges. Zur Vermeidung von Fehlerquellen muss, wie bemerkt (S. 534), ein Gehalt des Braunsteines an kohlensauren Salzen und Eisenoxydul berücksichtigt werden.

---

1) Odernheimer, Berg- u. Hüttenwesen in Nassau 1865, 1, 422.

Probenehmen.

Zur Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe (S. 11) werden im Nassauischen beim Ausmessen auf dem Aufbereitungsplatze oder beim Verladen in die Schiffe von jedem fünften Laufkarren des Haufwerkes 250—500 g Erz ausgestochen, die Probemenge gehörig gemengt, hieraus die Hauptprobe genommen und der daraus resultirende Procentgehalt für den Durchschnittsgehalt des ganzen Haufwerkes genommen.

A. Gewichtsanalytische Braunsteinproben.

Werth.

236. Allgemeines. Diese Proben [1]) lassen einfache Geräthschaften zu und können auch von weniger Geübten ausgeführt werden, erfordern jedoch gewisse, durch Anwesenheit fremder Substanzen (kohlensaurer Kalk, Eisenoxyd u. s. w.) bedingte Vorsichtsmaassregeln. Der Mangansuperoxydgehalt wird entweder aus der entwickelten Sauerstoffmenge (Probe von Fresenius-Will) oder der Chlormenge (Probe von Fikentscher-Nolte) ermittelt.

Werth der Probe.

237. Fresenius-Will'sche Probe. [2]) Diese verbindet mit Einfachheit und rascher Ausführbarkeit Genauigkeit bei Abwesenheit von Eisenverbindungen und Carbonaten.

Theorie.

Die Probe beruht darauf, aus Braunstein mittelst Schwefelsäure Sauerstoff auszutreiben, diesen an Kleesäure zu binden und Kohlensäure zu erzeugen und aus dem Gewichtsverluste den Gehalt an Mangansuperoxyd zu berechnen, indem 2 Atome Kohlensäure (88) 1 Atom Mangansuperoxyd (87) entsprechen ($MnO_2 + C_2O_3 + SO_3 = MnSO_3 + 2\,CO_2$). Es ist danach das Gewicht der entwickelten Kohlensäure nahezu dem des zersetzten Mangansuperoxydes gleich. Die Temperatur während des Versuches darf nicht bis zur Siedehitze des Wassers steigen, weil sonst die Kleesäure durch Schwefelsäure allein in Kohlensäure und Kohlenoxydgas zerlegt wird.

Verfahren.

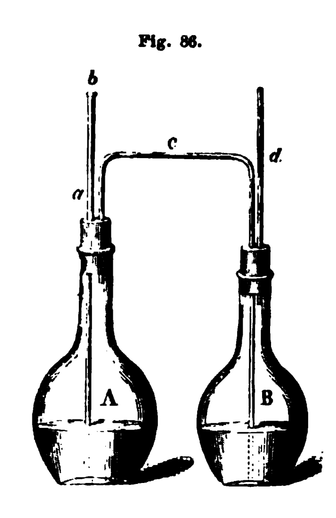
Behufs Ausführung der Probe thut man in das bis zum Halse etwa 120 ccm enthaltende Kölbchen *A* (Fig. 86, S. 538) des Kohlensäure-Apparates von Fresenius und Will von reicheren Erzen 2 g, von ärmeren 4—5 g sehr feingeriebenen, bei 100° C. getrockneten Braunstein (S. 535), fügt dazu das $2^1/_2$ fache zerriebenen neutralen kleesauren Kalis oder Natrons (5—12.5 g) mit so viel Wasser, dass das Kölbchen bis zu $^1/_3$ gefüllt ist. Das etwa 100 ccm fassende Kölbchen *B* füllt man zu $^2/_3$ mit englischer Schwefelsäure und verbindet beide mit Kautschukstöpseln versehene Gläser *A* und *B* durch die Glasröhre *c*. Die Röhre *a* im Kölbchen *A* ist am Ende mit einem Wachspfropf *b* oder mit einem Stückchen enganschliessenden Kautschukrohr versehen, welches durch ein kurzes Stückchen Glasstab verschlossen wird.

Der so gefüllte, gut schliessende, aus möglichst dünnem Glas hergestellte Apparat wird auf einer starken, über 100 g Belastung tragenden, aber feinziehenden Wage genau (mittelst Kornbleies oder Schrots und Stanniols in einer Schale) tarirt, dann aus der offenen Röhre *d*

1) Dingl. 186, 210 (Lunge). 2) Fresenius und Will, neues Verfahren zur Prüfung der Potasche u. s. w. Heidelberg 1843. Dingl. 99, 130. Fresenius, quant.-chem. Analyse. 6. Aufl., 2, 380. Fresen. Ztschr. 1, 48 (Röhr); 1, 110 (Kolb); 1, 81, 110 (Kolbe). Dingl. 186, 210 (Lunge).

mittelst eines Kautschukschlauches etwas Luft ausgesogen, worauf beim Aufhören des Saugens Schwefelsäure aus *B* in *A* überfliesst und die Kohlensäureentwickelung infolge der oben angegebenen Reactionen beginnt, welche durch die gleichzeitig entwickelte Wärme begünstigt werden. Die Kohlensäure entweicht durch *c* und lässt beim Durchgang durch die Schwefelsäure in *B* etwas mitgerissenes Wasser zurück. Wird die Kohlensäureentwickelung schwächer, so saugt man wieder aus *B* Luft so oft aus, bis aller Braunstein zersetzt ist und die Gasentwickelung aufhört, wo sich dann auf dem Boden von *A* kein schwarzes Pulver mehr zeigt. Einzelne schwarze Punkte können von Eisentheilchen, vom Reiben des Braunsteines in einer eisernen Reibschale, herrühren, auch hinterlassen manche Braunsteine einen durch die angewendeten Reagentien unveränderlichen Rückstand. (Um zu erfahren, ob derselbe aus noch unzersetztem Braunsteine besteht, bringt man nach vollendeter Braunsteinprobe etwas Kochsalz in das Kölbchen *A*, erwärmt und lässt die Röhre *c* in Wasser tauchen, welches durch einige Tropfen Lakmustinctur gefärbt ist. Wird infolge einer Chlorentwickelung die Farbe gebleicht, so enthält der schwarze Rückstand noch Braunstein.)

Fig. 86.



Nach vollständiger Zersetzung des Braunsteines, die bei schwerzersetzbarem Erze am Ende durch Erhitzen bis auf etwa 70° C. befördert werden kann (bei höherer Temperatur kann eine Zersetzung der Oxalsäure durch schwefelsaures Eisenoxyd eintreten), lässt man noch Schwefelsäure überfliessen, damit sich die Flüssigkeit behufs Austreibung von Kohlensäure stärker erhitzt, dann nimmt man den Kautschukverschluss von *a* ab und saugt langsam bei *d* Luft durch den Apparat, bis dieselbe nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, lässt den Apparat an der Luft völlig erkalten und ermittelt auf der Wage den Gewichtsverlust an Kohlensäure, indem man auf die eine Schale die Tara, auf die andere den Apparat stellt und auf diese die Gewichte bis zum Eintritte des Gleichgewichtes legt. Wie bereits angegeben, entsprechen 88 Kohlensäure 87 Mangansuperoxyd. Eine Probe ist in 5—10 Minuten beendigt und giebt bei richtiger Ausführung, Reinheit des oxalsauren Alkalis, guten Wagen und Gewichten, sowie völliger Abkühlung des Apparates Differenzen von höchstens 0.2—0.3 Proc.

Modificationen.

Bei **Anwesenheit kohlensaurer Erdsalze**, deren entweichende Kohlensäure das Proberesultat beeinträchtigen würde und welche auf die S. 532 angegebene Weise erkannt wird, thut man den abgewogenen Braunstein in das Kölbchen *A*, fügt etwas Wasser (etwa $^1/_4$ des Kolbeninhaltes) und einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 Schwefelsäure und 5 Thle. Wasser) hinzu und erwärmt unter öfterem Umschwenken zum Kochen. Zeigt sich dann die Flüssigkeit stark sauer

und ist keine Kohlensäureentwickelung mehr wahrzunehmen, so hängt man ein Glasröhrchen mit dem kleesauren Kali mittelst eines eingeklemmten Fadens in dem Kölbchen *A* auf, tarirt den sonst auf gewöhnliche Weise zusammengestellten Apparat, lässt das Röhrchen in die Flüssigkeit fallen und verfährt in vorhinniger Weise, oder man neutralisirt die überschüssige Schwefelsäure nach Röhr[1]) mit kohlensäurefreier Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, lässt erkalten, fügt die gewöhnliche Menge oxalsauren Natrons hinzu und operirt nun wie gewöhnlich weiter.

Bei einem Eisenoxydulgehalte[2]) des Braunsteines erfolgt nach Mohr bei dieser Probe der Superoxydgehalt richtig, aber die im Grossen zu entwickelnde Chlormenge wird zu hoch gefunden, was bei der Bunsen'schen Probe (S. 543) nicht der Fall ist. Pattinson hat gefunden, dass die Fresenius-Will'sche Probe bei weichen, leichtlöslichen Braunsteinen richtige Resultate giebt, dagegen für Magneteisen enthaltende, harte Braunsteine zu hohe Gehalte, weil sich solches Erz nur beim Erhitzen mit Schwefelsäure löst und sich dabei Wasserdampf verflüchtigt. Auch Scherer hat die Gehalte nach dieser Probe zu hoch gefunden und dargethan, dass sie eine andere Ursache als Wasserverflüchtigung haben müssen, und diese Ursache hat Luck darin erkannt, dass das Eisenoxydul in wechselnden Mengen von dem Mangansuperoxyde oxydirt wird, und zwar bei rascher Kohlensäureentwickelung unvollständiger, als bei langsamer, so dass im ersteren Falle eine relativ grössere Menge Superoxyd für die Oxalsäure übrig bleibt. Gegen die Bunsen'sche Probe schwankte das Plus an gefundenem Superoxyd zwischen 1—4 Proc. Um die Resultate der Fresenius-Will'schen Proben auch bei einem Eisenoxydulgehalte mit denen der Bunsen'schen Probe nahezu übereinstimmend zu machen, braucht man nach Luck nur bei nicht zu eisenoxydulreichen Erzen 8 ccm essigsaures Natron hinzuzufügen, wo dann die freiwerdende Essigsäure eine nahezu vollständige Oxydation des Eisenoxyduls durch Superoxyd herbeiführt. Die Temperatur darf 70° nicht überschreiten und man muss den Apparat vor und nach der Analyse vor directem Sonnenlichte schützen, weil sonst durch Zersetzung von Kleesäure Kohlensäure theils durch Einwirkung von Schwefelsäure entsteht, theils weil oxalsaures Eisenoxyd vom Lichte schnell reducirt wird. Vom Mörser herrührende Eisentheilchen wirken ähnlich wie ein Eisenoxydulgehalt. — Durch Eisenoxyd kann, namentlich beim Erhitzen, Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt werden.

Sonstige Constructionen der Kohlensäureapparate.

Um sich Wagen bedienen zu können, welche nur geringere Belastungen ertragen, hat man den Fresenius-Will'schen Apparat entsprechend modificirt.

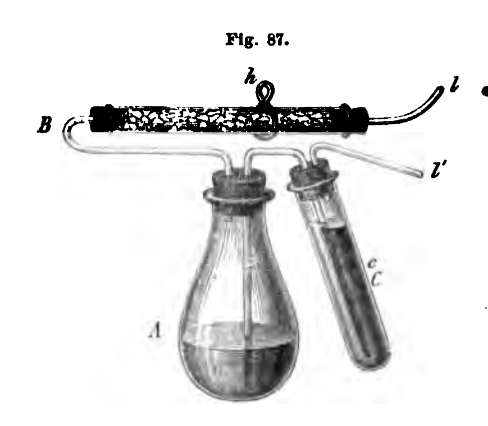
Rose's Apparat.

Rose's Apparat (Fig. 87, S. 540). In den Kolben *A* thut man Braunstein, neutrales kleesaures Kali und Wasser, in *C* mit gleichem Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure und versieht den Apparat mit einem Chlorcalciumrohr *B*. Nachdem derselbe (von etwa 50—60 g Gewicht) tarirt worden, neigt man ihn, wobei Schwefelsäure aus *C* in *A* überfliesst, sich Kohlensäure entwickelt und diese im Chlorcalciumrohr *B*

1) Fresen. Ztschr. 1, 48. 2) Ebend. 1869, S. 314 (Mohr). Dingl. 197, 422 (Pattinson). B. u. h. Ztg. 1871, S. 312 (Scherer). Fresen. Ztschr. 1871, S. 310 (Luck).

ihre Feuchtigkeit absetzt. Nachdem die Zersetzung des Braunsteines beendigt, was zuletzt durch mässiges Erwärmen befördert wird, und alle Schwefelsäure in *A* gebracht worden, saugt man aus der Spitze durch *l'* eintretende Luft durch den Apparat, um die Kohlensäure auszutreiben. Der Gewichtsverlust wird in angegebener Weise zur Berechnung des Gehaltes an Mangansuperoxyd benutzt.

Fig. 87.



Mohr's Apparat.

Mohr[1] (Taf. VII, Fig. 148) thut den Braunstein in die Flasche *a*, fügt 30—40 ccm Wasser hinzu und giesst durch die mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre *b* 4—5 ccm concentrirte Schwefelsäure, nachdem diese bereits mit Schwefelsäure getränkt sind. Durch die Schwefelsäure sollen zunächst vorhandene kohlensaure Erden zersetzt werden. Man saugt dann durch die Röhre *c* an *b* die aus letzteren entwickelte Kohlensäure aus, indem man die mit Kautschukverschluss versehene Röhre *d* öffnet, verschliesst letztere wieder, bringt den Apparat auf die Wage, setzt daneben ein etwa das $1^1/_2$ fache vom angewandten Erze krystallisirte Kleesäure enthaltendes Gläschen *f* und tarirt. Der von der Wage genommene Apparat wird mit der linken Hand geöffnet, mit der rechten die Kleesäure rasch eingeschüttet und der Apparat sofort wieder verschlossen, worauf sogleich die Kohlensäureentwickelung beginnt. Hat die freiwillige Kohlensäureentwickelung nachgelassen, so erwärmt man den Kolben über einer kleinen Spirituslampe, wobei die letzten noch unzersetzten 5—6 Proc. Braunstein zerlegt werden. Die durch *b* entweichende Kohlensäure wird durch die Schwefelsäure getrocknet. Man öffnet jetzt den Kautschukverschluss an *d*, saugt bei *c* die Kohlensäure aus, lässt den Apparat erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust, indem man das Kleesäure-Gläschen mit auf die Wagschale setzt. Saugt man die Kohlensäure nicht aus, so erhält man je nach der Grösse des Apparates $^1/_2$—$^3/_4$ Proc. zu wenig.

Sonstiger Apparat.

Ein sich wegen seiner Leichtigkeit besonders empfehlender Apparat ist noch in Figur 147 a, Taf. VII dargestellt. *a* Glaskolben zur Aufnahme von Schwefelsäure, kleesaurem Kali und Wasser; *b* Glasröhrchen mit bis $^1/_2$ g Braunstein, an einem Platindrahte *c* in den Kolben *a* eingehängt. Nachdem der Apparat in diesem Zustande gewogen, neigt man den Kolben etwas, worauf der Braunstein allmählich in die Flüssigkeit gelangt und die Entwickelung von Kohlensäure veranlasst, welche bei mit einem Glasstäbchen *d* verschlossener Röhre *e* durch das Chlorcalciumrohr *f* entweicht, nachdem das Glasstäbchen *g* aus der Kautschukröhre *h* weggenommen. Sobald die Kohlensäureentwickelung auf-

1) Mohr, Titrirmethode. 5. Aufl., S. 590.

gehört hat, nimmt man *d* weg, saugt die Kohlensäure bei *h* aus und wägt den Apparat wieder.

Theorie.

238. Verfahren von Fikentscher-Nolte. Die ursprüngliche Methode von Fikentscher[1]) besteht darin, mittelst Salzsäure aus Braunstein Chlor zu entwickeln, dieses unter Bildung von Kupferchlorür an Kupfer zu binden und aus dem Kupferverluste den Gehalt an Mangansuperoxyd zu berechnen. Nach der Formel $MnO_2 + 2\,ClH + 2\,Cu = MnCl_2 + Cu_2Cl_2 + 2\,H_2O$ entsprechen 2 Atome aufgelöstes Kupfer (127) 1 Atom Mangansuperoxyd (87).

Bei diesem Verfahren entweicht leicht etwas Chlorgas, entzieht sich der Einwirkung aufs Kupfer und man findet den Gehalt an Mangansuperoxyd zu gering. Quadrat[2]) sucht dem Chlorverluste dadurch entgegenzuwirken, dass die obige Reaction in einem zugestöpselten Kolben vorgenommen wird.

Am sichersten vermeidet man denselben nach dem Verfahren von Nolte[3]), indem man das entwickelte Chlor an Eisenchlorür bindet ($MnO_2 + 2\,FeCl_2 + 2\,HCl = MnCl_2 + Fe_2Cl_6 + 2\,H_2O$) und das gebildete Eisenchlorid (wie bei der Fuchs'schen Eisenprobe S. 420) durch Kupfer unter Bildung von Eisen- und Kupferchlorür zerlegt ($Fe_2Cl_6 + 2\,Cu = 2\,FeCl_2 + Cu_2Cl_2$). Es entsprechen dann ebenfalls wieder 2 Atome durch Chlor aufgelösten Kupfers 1 Atom Mangansuperoxyd.

Werth der Probe.

Diese Probe erfordert nur einen Glaskolben und lässt sich leicht ausführen, verlangt aber längere Zeit als die Fresenius-Will'sche Probe, ohne dass jedoch ein Gehalt des Erzes an kohlensauren Erden influirt; dagegen muss ein Eisengehalt durch eine Gegenprobe besonders bestimmt und sein Einfluss auf das Proberesultat in Anrechnung gebracht werden.

Verfahren.

Man verfährt dabei in folgender Weise: 1—5 g feingepulverter, bei 100° C. getrockneter Braunstein, das 8fache eisenoxydfreier Eisenvitriol (S. 163) und die 4—5fache Menge eines genau gewogenen blanken zusammengebogenen Kupferblechstreifens werden in einem Digerirglase bis zur Hälfte des letzteren mit 30—35 ccm reiner Salzsäure von 1.12 spec. Gew. übergossen, der Kolben mittelst eines Korks mit Kautschukklappe (S. 37, Taf. VI, Fig. 103) zur Abhaltung des Luftzutritts verschlossen und so lange (etwa 2 Stunden und länger) gekocht, bis die anfangs braune Flüssigkeit nahezu farblos geworden. Wie bereits bemerkt, bildet sich bei der ersten Einwirkung von Salzsäure, Braunstein und Eisenvitriol braunes oder gelbrothes Eisenchlorid, welches bei längerem Kochen mit Kupfer unter Bildung von Kupferchlorür in Eisenchlorür übergeht, wobei das Kupfer einen dem aus dem Braunsteine entwickelten Chlor entsprechenden Gewichtsverlust erleidet. Das Kupferchlorür, in Wasser unlöslich, löst sich in freier Salzsäure farblos auf. Damit nicht durch den Sauerstoff der Luft Eisen- und Kupferchlorür höher oxydirt und dann entsprechende neue Mengen Kupfer durch diese aufgelöst werden, wodurch sich der Kupferverlust zu gross ergeben würde, muss man den Luftzutritt in der angegebenen

1) Erdm. u. Marchand's Journ., Bd. 18, S. 160 u. 173. 2) Polyt. Centralbl. 1861, S. 684. B. u. h. Ztg. 1862, S. 108. 3) B. u. h. Ztg. 1859, S. 149; 1864, S. 374.

Weise abschliessen, das Kupfer bis zum Ende hin mit Säure völlig bedeckt halten und diese nicht aus dem Kochen kommen lassen. Sollte vor dem Farbloswerden der Lösung zu viel Säure verdampft und Gefahr vorhanden sein, dass das Kupfer aus der Flüssigkeit hervortritt, so muss man rasch heisse Säure nachgiessen.

Ist die Flüssigkeit farblos geworden, so füllt man den Kolben rasch mit luftfreiem ausgekochtem Wasser, kippt denselben in eine Porzellanschale mit viel Wasser um, spült das in dieselbe gefallene Kupfer mit reinem Wasser rasch ab, wischt es mit Filtrirpapier durch Tupfen, ohne zu reiben, ab, trocknet bei 100° C., lässt im Exsiccator erkalten, wägt es und notirt den Gewichtsverlust. Dieser ist sowohl vom Mangansuperoxyde, als von dem im Erze oder Eisenvitriol enthaltenen Eisenoxyd veranlasst, welches mit Salzsäure Eisenchlorid giebt und beim Behandeln mit Kupfer ebenfalls ein theilweises Auflösen desselben unter Bildung von Eisen- und Kupferchlorür veranlasst.

Wesentliches Erforderniss zur Erzielung genauer Resultate ist die Verhütung einer oxydirenden Einwirkung der Luft auf das Kupfer, welches sich sonst reichlicher löst, daher Anwendung eines Kautschukventils und von eisenoxydfreiem Eisenvitriol, stetes Bedeckthalten des Kupfers mit Säure, Anwendung ausgekochten Wassers zum Füllen des Kolbens und rasches Abspülen des Kupfers in viel Wasser. Man reibt letzteres nicht zu stark mit Fliesspapier ab, weil durch Einwirkung des Chlors die Kupfertheilchen auf der Oberfläche gelockert sind.

Gegenprobe.

Bei einem Gehalte von **Eisenoxyd** im Erze hat sich mit Salzsäure Eisenchlorid gebildet, welches, wie das aus Eisenvitriol und Chlor erzeugte, ebenfalls Chlor ans Kupfer abgiebt und einen Verlust daran herbeiführt. Dieser muss von dem nach der angegebenen Probe ermittelten Gesammtkupferverluste abgezogen werden, um den Kupferverlust zu erhalten, welcher durch das aus Superoxyd entwickelte Chlor veranlasst ist. Es wird nun bei dieser Gegenprobe eine gleiche Menge Braunstein, wie bei der Hauptprobe, für sich (ohne Kupfer) so lange mit Salzsäure digerirt, bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen, also alles Mangansuperoxyd zerstört ist. In die Manganchlorür und Eisenchlorid enthaltende Lösung thut man eine genau abgewogene Menge blankes Kupferblech (8—10 g), kocht die Probe bei Luftabschluss bis zum Farbloswerden und bestimmt in vorhinniger Weise den Kupferverlust, welcher durch das Eisenoxyd veranlasst ist. Dieser vom Gesammtverluste bei der ersten Probe abgezogen, giebt die dem Mangansuperoxyd entsprechende Kupfermenge, aus welcher sich der Procentgehalt an MnO im Erze nach obigen Verhältnisszahlen berechnen lässt.

Um den Procentgehalt direct zu finden, behandelte man zu **Rothehütte** auf dem **Oberharze** 68.5 Probirpfund Braunstein mit 2 Ctr. Kupfer und $4^1/_2$ Ctr. Eisenvitriol bei der Hauptprobe, bei der Gegenprobe dieselbe Menge Braunstein mit $1^1/_2$—2 Ctr. Kupfer. Zieht man den bei letzterer Probe gefundenen Kupferverlust von dem bei der Hauptprobe erhaltenen ab, so ergiebt die Differenz direct den Procentgehalt an Mangansuperoxyd, denn es verhält sich 1 Atom MnO_2 (87) : 2 Atomen Cu (127) = x : 100; x = 68.5.

B. Maassanalytische Braunsteinproben.

Werth der Proben.

239. Allgemeines. Von der grossen Zahl vorgeschlagener volumetrischer Proben verdienen diejenigen den Vorzug, welche, wie die von Bunsen und Gay-Lussac, den wirklichen, im Grossen nutzbaren Chlorgehalt ergeben, während andere Proben einen zu grossen Chlorgehalt nachweisen, welcher im Grossen bei einem Eisenoxydulgehalte des Erzes nicht vollständig zur Wirkung kommt (S. 533). Perrey[1]) fand, wenn derselbe Braunstein nach der Methode von Fresenius 100 MnO_2 gab, nach den Methoden von Mohr 99.1, von Hempel 100.6, von Gay-Lussac 97.8 und von Bunsen 98.4 Proc. MnO_2 erfolgten. Die Differenzen werden theils dadurch veranlasst, dass bei den Proben entweder der Einfluss eines Eisenoxyd- oder Oxydulgehaltes (S. 533) zur Geltung kommt oder nicht, oder dadurch, dass bei Anwendung von Schwefelsäure (Fresenius, Hempel, Levol) oder Salzsäure (Bunsen, Gay-Lussac) mehr oder weniger Eisenoxydul gelöst wird, welches in diesen Säuren nicht gleich löslich ist (S. 536). In Deutschland wendet man am häufigsten die sehr genaue Bunsen'sche Jodprobe, in England die Levol'sche Eisenprobe (iron test) an, bei welch letzterer aber ein Eisenoxydulgehalt des Erzes einen zu hohen Gehalt an Mangansuperoxyd giebt, indem ein Theil des Reagens (Chamäleon, doppeltchromsaures Kali) zur höheren Oxydation des Eisenoxyduls verwendet wird. Nach Lunge soll die Eisenprobe der Jodprobe gegenüber insofern den Vorzug besitzen, als bei letzterer auch die heissen Salzsäuredämpfe (nicht bloss Chlor) eine Abscheidung von Jod durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoffe auf die gebildete Jodwasserstoffsäure herbeiführen. Bei richtiger Ausführung der Probe macht sich jedoch dieser Einfluss nicht bemerklich.

Theorie.

240. Bunsen's Jodmethode.[2]) Dieselbe gründet sich darauf, dass aus Salzsäure mittelst Braunsteines entwickeltes Chlor ($MnO_2 + 4ClH = MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O$) beim Einleiten in eine Jodkaliumlösung eine der Chlormenge entsprechende Jodmenge mit brauner Farbe ausscheidet, welche nach Zusatz von sich blaufärbender Stärkelösung mit einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, bis zum Verschwinden der blauen Färbung zugesetzt, bestimmt wird ($2Na_2O,S_2O_2 + 2J = Na_2O,SO_5 + 2NaJ$), wo dann 2 At. Chlor (71) 2 At. Jod (254) und diese wieder 1 At. Mangansuperoxyd (87) entsprechen. Wie bemerkt, wird die Probe in ihren Resultaten durch keinerlei Beimengungen im Braunsteine beeinträchtigt, erfordert jedoch etwas geschickte Handhabung.

Titriren der Natronsalzlösung.

Zur Herstellung der Flüssigkeit von unterschwefligsaurem Natron von bestimmtem Titer ($^1/_{10}$ Normallösung) löst man 24.8 g Salz in Wasser zu 1 l, dann von reinem Jod 12.7 g in 18 g von Jodsäure freiem Jodkalium zu 1 l, wo dann 1 ccm der $^1/_{10}$-Normallösung 0.0127 g Jod entspricht, enthalten in 1 ccm Lösung, so dass sich gleiche Volumina beider Flüssigkeiten ersetzen. Zur Controle, ob letzteres der Fall, entnimmt man 2mal 10 ccm Natronlösung und sieht zu, ob man dafür

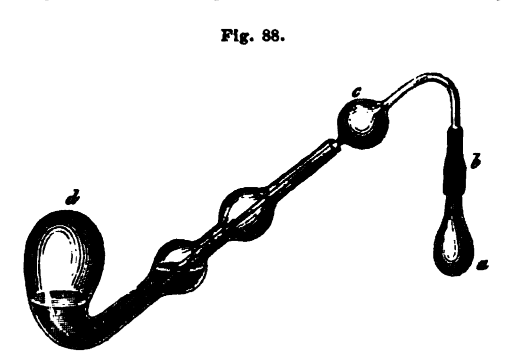
1) Dingl. 226, 194. 2) Mohr, Titrirmethode, 1874, S. 625. Fresen. Ztschr. 1869, S. 314; 1870, S. 410. Erdm. J. f. pr. Chem. N. Folge 18, 101 (Marawski u. Stingl). Fresenius' quant. Analyse, 5. Aufl., S. 761. Lunge, Sodaindustrie 2, 732.

genau 10 ccm Jodlösung verbraucht. Brauchte man von letzterer weniger, z. B. 9.9 ccm, so ist das Natronsalz nicht rein und es enthalten 100 ccm der Natronlösung nur 99 Proc. des Reagenssalzes. Um dann eine wirkliche $^1/_{10}$-Normallösung des Natronsalzes zu erhalten, müsste man nach der Proportion 24.8 : 99 = x : 100, x = 25.05 g Salz einwägen und diese auf 1 l verdünnen oder 1 l der zu schwachen Lösung noch 25.05 — 24.8 = 0.25 g Natronsalz hinzufügen. Da man nun kein volles Liter mehr hat, sondern 1000 — 20 = 980 ccm, so muss die Menge Salz berechnet werden, welche diesen 980 ccm zuzusetzen ist, um $^1/_{10}$-Normallösung zu erhalten. Da 1000 ccm Natronsalz 24.8 g festes Salz enthalten und hiervon 20 ccm mit 0.496 g Salz entnommen wurden, so sind in den verbliebenen 980 ccm 24.8 — 0.496 = 24.304 g Salz enthalten. In 1000 ccm sollen 25.05 g enthalten sein, somit in 980 ccm 24.549 g (1000 : 25.05 = 980 : x). Nun sind aber 24.304 g schon vorhanden (1000 : 24.8 = 980 : x), folglich müssen zu den 980 ccm noch 24.549 — 24.304 = 0.245 g Natronsalz zugefügt werden, um $^1/_{10}$-Normallösung zu erhalten. Die so corrigirte Lösung muss nochmals untersucht werden.

Probeverfahren.

Man füllt die Retorte *d* (Fig. 88), deren Hals mit zwei das Uebersteigen der Flüssigkeit erschwerenden Kugeln versehen ist, zu $^1/_8$ mit einer frisch bereiteten Lösung von 1 Thle. reinem Jodkalium in 10 Thln. Wasser, und zwar genügen für 0.5 g MnO_2 5 g festes Jodkalium, in Wasser gelöst. Die Jodkaliumlösung darf sich auf Zusatz von Säure nicht färben, weil sonst jodsaures Kali vorhanden ist, aus welchem durch Chlor, sowie durch salzsaure Dämpfe mehr Jod ausgeschieden wird. Die mit der Flüssigkeit zu etwa $^1/_8$ versehene Retorte von etwa 160 ccm Fassungsraum wird dann so umgekippt, dass der Hals nach oben steht, wie in der Figur, und über der Flüssigkeit im Bauche *d* keine Luft bleibt, welche zur Jodabscheidung beitragen würde. Man schiebt sodann die Kugelröhre *c* in den Retortenhals, welche an dem nach unten gebogenen Aussenende mit einem in Aetzkalilösung ausgekochten schwarzen Kautschukrohre *b* versehen ist (aus schwefelhaltigem Kautschuk könnte der Schwefel Chlor aufnehmen). Es wird nun in das noch frei vorhandene Kölbchen *a* 0.1 bis 0.5 g sehr fein geriebener Braunstein eingeschüttet, die Mündung des Kölbchens unter den Kautschukschlauch gebracht, in dasselbe bis zu etwa $^2/_3$ Füllung rauchende Salzsäure eingegossen und der Kolbenhals rasch so tief in das Kautschukrohr *b* eingeschoben, dass Glas an Glas kommt. Man erwärmt mit einer kleinen Flamme langsam und derart, dass die Flüssigkeit aus *d* durch *c* nicht in *a* übersteigt. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis die grünliche Farbe des Chlors in der Kugel *c* verschwunden, die Flüssigkeit im Kolben hellgelb geworden,

Fig. 88.



der Braunstein völlig zersetzt ist und, ein Hauptkennzeichen, in dem Apparate infolge Absorption von Salzsäure ein eigenthümliches knatterndes Geräusch eintritt. Man erhitzt von jetzt an zur möglichst vollständigen Austreibung des Chlors aus dem Kolben noch etwa $^1/_2$ Min. (nach Lunge 2 Min.), und zwar stärker, damit die etwa 5 g festes Jodkalium enthaltende Flüssigkeit nicht in das Kölbchen *a* übersteigt. Es wird alsdann mit der linken Hand die Röhre *c* herausgezogen, während man mit der rechten Hand den Brenner unter den Kolben *a* hält und, was einige Geschicklichkeit erfordert, durch Höher- oder Tieferhalten desselben die Hitze so regulirt, dass die Flüssigkeit nicht nach *a* gelangt. Man spritzt jetzt den langen Schenkel von *c* in ein Becherglas ab, stöpselt die die braune Jodflüssigkeit enthaltende Retorte zu, damit kein Jod entweicht, taucht sie in kaltes Wasser, schüttelt vorsichtig um, so dass nichts an den Stöpsel kommt, fügt nöthigenfalls vor dem Umschütteln noch etwas festes Jodkalium hinzu, falls sich noch ungelöstes Jod zeigen sollte, giesst die völlig erkaltete Flüssigkeit in das Becherglas, verdünnt auf $^1/_2$ l, entnimmt mit der Pipette 100 ccm in ein Becherglas, fügt aus der Bürette so lange titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu, als die Probeflüssigkeit noch eine deutlich rothe Farbe zeigt, sodann wenig, etwa 2 g, frischen Stärkekleister, und lässt vorsichtig so viel Natronflüssigkeit hinzutröpfeln, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Zur Controle kann man mit Normaljodlösung bis zum Wiedererscheinen der blauen Farbe zurücktitriren und das zu viel zugesetzte Natronsalz abziehen.

Fig. 89.



Die Berechnung gründet sich darauf, dass 2 Atome ausgeschiedenes Jod (254) 1 At. Mangansuperoxyd (87) entsprechen.

Nach dieser Methode wird auch am besten der Weldonschlamm ($CaO, 2 MnO_2$) untersucht.

Um das Zurücksteigen der Jodflüssigkeit in den Lösekolben zu vermeiden, sind Apparate[1]) von verschiedener Construction vorgeschlagen. Figur 89 zeigt den von dem Bunsen'schen etwas abweichenden Mohr'schen Apparat, bei welchem das an dem Lösekölbchen von etwa 60 ccm Inhalt befestigte Kugelrohr mit enger Spitze (zur Unschädlichmachung des Zurücksteigens) in ein durch Wasser gekühltes, lose verstöpseltes Rohr von 320—340 mm Länge und 25 bis 30 mm Weite taucht, welches die Jodkaliumlösung enthält. Auch fügt man wohl zur Verhütung des Zurücksteigens der Flüssigkeit beim

1) Chem. Centr. 10, 88. Ztschr. f. Rübenzuckerindustr. 28, 1060 (Morawski und Stingl).

Lösen ein Stückchen compacten Magnesit ins Kölbchen, dessen abgegebene Kohlensäure die Flüssigkeit zurückhält.

Theorie.

241. Levol's Eisenprobe.[1]) Derselben liegt die Reaction zu Grunde, dass beim Zusammenbringen von aus einer abgewogenen Menge Braunstein entwickeltem Chlor mit einer Eisenoxydulsalzlösung (Eisenchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak) von bestimmtem Eisengehalte ein Theil des Eisenoxyduls höher oxydirt wird ($MnO_2 + 4\,ClH = MnCl_2 + 2\,Cl + 2\,H_2O$ und $2\,Cl + 2\,FeCl_2 = Fe_2Cl_4$). Bestimmt man nun, wie bei der Eisenprobe, das nicht höher oxydirte Eisenoxydul mit Chamäleon (S. 425) oder doppeltchromsaurem Kali (S. 431), so ergiebt sich die von Chlor oxydirte Eisenmenge aus der Differenz, und es entsprechen dann 2 Atome Eisen (112) 1 At. Mangansuperoxyd (87).

Verfahren.

Man löst 0.5 g (oder bis 1 g) Eisendraht in 100 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) bei Luftabschluss, z. B. im Kolben mit Kautschukventil oder mit in Wasser eintauchendem Gasableitungsrohre (S. 37), fügt alsdann 0.5 g feingepulverten Braunstein hinzu und erwärmt, bis derselbe zersetzt ist. Alsdann titrirt man in der erkalteten und stark verdünnten Lösung wie bei Eisen mit einer Chamäleonlösung mit bekanntem Titer (S. 425) das rückständige Eisenoxydul und verfährt mit der Berechnung, wie oben angegeben.

Modificationen.

Statt der Auflösung von 0.5 g metallischem Eisen kann man auch 1 g 70proc. Braunstein mit 7 g und noch reicheren Braunstein mit 8—9 g schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak (S. 428) zusammenbringen, wo dann 2 At. des Salzes (784) 1 At. Mangansuperoxyd (87) entsprechen. Man nimmt dann, namentlich wenn mehrere Proben hintereinander zu machen sind, mit einer Pipette gleiche Volumina Eisenlösung zur Titerstellung des Chamäleons und zum Auflösen von Braunstein. Das Eisendoppelsalz oxydirt sich weniger leicht, als eine Auflösung von 1 Thle. Eisenvitriol in 20 Thln. Wasser, mit $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure versetzt.

Hat man zum Auflösen des Eisens und Braunsteines statt Schwefelsäure Salzsäure genommen, so muss aus früher angegebenen Gründen (S. 426) die Lösung zum Titriren mit Chamäleon kalt und stark verdünnt angewandt werden, oder man nimmt als Titrirflüssigkeit saures chromsaures Kali (Chromatprobe S. 431)[2]) und kann dabei nach Pattinson's Verfahren[3]) einen Eisenoxydulgehalt berücksichtigen.

---

1) Dingl. 85, 299 (Levol); 197, 422 (Pattinson). Fresen. Ztschr. 1869, S. 509 (Teschemacher). Mohr, Titrirmethode. 5. Aufl., S. 596. Lunge, Sodaindustrie 2, 732. 2) Mohr, Titrirprobe 1874, S. 632. Polyt. Centralbl. 1871, S. 1117. Oxalsäureprobe in Fresen. Ztschr. 1870, S. 410, u. Bolley-Stahlschmidt's Handb. d. techn.-chem. Untersuchungen, 5. Aufl., S. 260. 3) Dingl. 197, 422.

2. Capitel.

Manganbestimmung in eisenhaltigen Producten.

242. Allgemeines. Zur Manganbestimmung[1]) sind weniger maassanalytische, als gewichtsanalytische Proben ausgebildet. Beim Elektrolysiren[2]) scheidet sich Mangan aus neutralen und freie Säure enthaltenden Lösungen als Superoxydhydrat am positiven Pole ab. Dasselbe haftet jedoch nur fest an der Elektrode an, wenn die Menge der freien Säure gering ist und nur einige Procente vom Gewichte der Lösung ausmacht. In sehr verdünnten Lösungen mit viel Salpetersäure oder einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure bildet sich eine rothe Lösung von Uebermangansäure. Das nur in schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung gelingende Verfahren ist umständlich und bietet wenig Vortheile, weil dasselbe eine vorherige Eisenabscheidung und eine sehr starke Concentration der Manganlösung bedingt.

Verschiedene Methoden.

243. Gewichtsanalytische Methoden. Im Nachstehenden sollen einige bewährte Methoden für die Untersuchung von eisenhaltigen Mangan- oder von manganhaltigen Eisenerzen, sowie von Eisenmanganlegirungen (z. B. Ferromangan) auf ihren Mangangehalt angegeben werden.

Methoden.

1) Eisenhaltige Manganerze und manganhaltige Eisenerze. Man löst 1 g der bei 100° C. getrockneten Substanz in Salzsäure, dampft mehrmals mit starker Salzsäure ein, zuletzt im Sandbade bei höherer Temperatur zur Trockne, um Kieselsäure unlöslich zu machen, behandelt die trockene Masse mit Salzsäure und Wasser im Wasserbade und filtrirt (der Rückstand muss durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron bei Luftzutritt auf einen Manganrückhalt untersucht und dann nöthigenfalls mit diesem Reagens aufgeschlossen, mit Salzsäure u. s. w. behandelt und die Lösung zur Hauptlösung gefügt werden). Bei Anwesenheit von wenig Eisen wird das auf etwa 500 ccm verdünnte Filtrat mit kohlensaurem Natron bis zum Eintritt einer rothbraunen Färbung neutralisirt, etwa 3/4 ccm concentrirte Essigsäure und 3/4 g essigsaures Natron[3]) hinzugefügt und in einem Porzellangefässe zum Sieden erhitzt, einige Zeit im Sieden erhalten, bis die Flüssigkeit farblos geworden, der Niederschlag nach dem Absetzen durch ein geräumiges Filter decantirt, durch Decantiren mit heissem, essigsaures Natron enthaltendem Wasser ausgewaschen (Silbersalz darf im Waschwasser keine Trübung mehr geben), dann filtrirt. Der abfiltrirte Eisen-Thonerdeniederschlag wird nochmals in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisirt, nochmals mit Essigsäure und essigsaurem Natron erhitzt, der Niederschlag abfiltrirt und diese Operation, um denselben von Mangan

Erze.

1) Literatur über Manganbestimmung auf S. 438, Anmerk. 2) Fresen. Ztschr. 8, 24; 19, 17 (Luckow); 17, 216 (Riche). 3) Fresenius neutralisirt mit Ammoniak und wendet zur Fällung essigsaures Natron neben Salmiakzusatz an (Dess. quant. Analyse, Bd. 4, Lief. 4, 1881, S. 389). — Ueber die Acetatmethode s. Fresen. Ztschr. 16, 172 (Stöckmann); 16, 334 (Kramer); 17, 78 (Matzurke); 17, 364 (Rosenthal).

35*

zu befreien, nochmals wiederholt, bis eine Probe des gefällten Eisensalzes beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron keine Manganreaction mehr zeigt. Das essigsaure manganhaltige Filtrat wird nach dem Abdampfen auf etwa 300 ccm mit Ammoniak neutralisirt oder ganz schwach alkalisch gemacht, wobei etwa in Auflösung gegangene Thonerde ausfällt, welche man abfiltrirt, auswäscht, in heisser Salzsäure löst, nochmals mit Ammoniak in gleicher Weise fällt und filtrirt, wo dann ein weisser (nicht bräunlicher) Niederschlag auf die Abwesenheit von Mangan deutet. Um einen etwaigen Kobalt- oder Nickelgehalt abzuscheiden, säuert man die manganhaltige Flüssigkeit mit Essigsäure schwach an, fügt essigsaures Ammoniak hinzu und fällt mit Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelkobalt und Schwefelnickel aus. Das vom abfiltrirten Niederschlage erhaltene Filtrat nebst Waschwässern wird concentrirt, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, im Becherglase zum Sieden erhitzt, gelbliches kohlensäurefreies Schwefelammonium zugefügt, 10 Minuten gekocht, nach einiger Abkühlung noch einige Tropfen Schwefelammonium bis zum starken Geruche nach demselben hinzugefügt und, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, rasch durch ein doppeltes Filter filtrirt. Der fleischrothe bis (bei starkem Kochen) grünliche Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser getrocknet, in einen Rose'schen Tiegel gebracht, die Filterasche darauf geschüttet, Schwefelblumen darüber gestreut, im Wasserstoffstrome nach aufgesetztem durchlochtem Deckel (Fig. 6, S. 41) anfangs gelinde, dann stark erhitzt, der Tiegel im Wasserstoffstrome auf 100° C., dann im Exsiccator vollständig abkühlen gelassen und das zurückbleibende gelbgrüne Schwefelmangan mit 63.15 Proc. Mangan = 81.54 Proc. Manganoxydul gewogen.

Bei Anwesenheit von viel Eisen entsteht beim Fällen mit essigsaurem Ammoniak (S. 297, 283) ein reichlicherer Niederschlag mit grösserem Rückhalte an Mangan, welcher wiederholt aufgelöst und die Lösung mit essigsaurem Ammoniak u. s. w. behandelt werden muss, um denselben manganfrei zu machen. Dabei erfolgen viel Waschwässer, deren Eindampfen behufs Fällung des Mangans als Sulfür sehr zeitraubend ist. Man kommt dann rascher zum Ziele, wenn man die verdünnte essigsaure manganhaltige Flüssigkeit nöthigenfalls mit einigen Tropfen kohlensaurem Natron versetzt, so dass nicht völlige Neutralisation eintritt, dann einige Tropfen Brom oder Bromwasser hinzufügt, gut umrührt, anfangs gelinde erwärmt, dann zum Austreiben des freien Broms kocht, den entstandenen braunen Niederschlag (sollte die Flüssigkeit über demselben röthlich gefärbt sein, so setzt man etwas Alkohol zu und erwärmt) von Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt, denselben mit Wasser, dem 1 Proc. Salzsäure zugesetzt worden, auswäscht, trocknet, im Platintiegel stark glüht und dabei Manganoxyduloxyd mit 72.08 Proc. Mn = 93.01 Proc. MnO erhält.

Da letzteres geringe Mengen Eisen, Alkalien oder alkalische Erden enthalten kann, so erfolgen genauere Resultate, wenn man den durch Bromwasser erhaltenen Niederschlag, der immer etwas Eisen enthält, in Salzsäure auflöst, aus der mit Ammoniak etwas alkalisch gemachten Lösung in obiger Weise mittelst Essigsäure und essigsauren Ammoniaks das Eisen abscheidet, die Operation nochmals mit dem Eisen-

niederschlage wiederholt und dann das Mangan in der zurückbleibenden Lösung als Schwefelmangan in obiger Weise bestimmt. Ein Kobalt- und Nickelgehalt muss in vorhin angegebener Weise zuvor abgeschieden werden.

Legirungen.

2) Manganlegirungen (z. B. Ferromangan). In denselben kann das Mangan in ähnlicher Weise, als in Erzen (S. 547) bestimmt werden, doch hat man auf Hüttenwerken auch abgekürzte Methoden eingeführt.

a) Auf der Ferromanganhütte zu Sava in Oberkrain löst man zur genaueren Manganbestimmung circa 0.5 g Substanz in Chlorwasserstoffsäure, oxydirt mit Salpetersäure, neutralisirt genau, fällt das Eisen mit essigsaurem Natron, wiederholt dies 2—3 mal, concentrirt die vereinigten Filtrate, macht ammoniakalisch, fällt mit Schwefelammonium und glüht das getrocknete Mangansulfür im Rose'schen Tiegel mit Schwefel in einer Wasserstoff-Atmosphäre. — Die täglich für ca. 24 Betriebsproben vorzunehmende Manganbestimmung wird dort so ausgeführt, dass man 0.5 g Ferromangan in verdünnter Schwefelsäure löst, das Eisen mit Chamäleonlösung titrirt, den nur wenig schwankenden Gehalt an Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel und Kupfer (dort ungefähr 5 Proc.) hinzuaddirt und die Differenz als Mangan ansieht.

b) In Hörde löst man etwa 1 g in Salzsäure, oxydirt, neutralisirt scharf, fällt 2 mal mit essigsaurem Natron, kocht die vereinigten Filtrate in einer geräumigen Porzellanschale unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron und der hinreichenden Menge starken Bromwassers, setzt schliesslich etwas Alkohol zu (um etwa gebildete Uebermangansäure zu reduciren), filtrirt, wäscht kurze Zeit mit heissem Wasser aus und löst in wässriger schwefliger Säure. Aus dieser Lösung wird nun das Mangan nach dem Verfahren von W. Gibbs[1]) als phosphorsaures Ammoniak-Manganoxydul gefällt, geglüht und dann als pyrophosphorsaures Manganoxydul gewogen. Zu diesem Zwecke macht man die Manganlösung schwach ammoniakalisch, versetzt sie mit einem beträchtlichen Ueberschusse von phosphorsaurem Natron, löst den sehr voluminösen Niederschlag von phosphorsaurem Manganoxydul, ohne ihn zu filtriren, in Salzsäure, erhitzt bis nahe zum Sieden, übersättigt mit Ammoniak, lässt ca. 10 Min. sieden und erhält dann 1 St. nahe am Siedepunkte. Das Mangan hat sich jetzt als phosphorsaures Ammoniak-Manganoxydul in schwach rosenrothen krystallinischen Schüppchen abgeschieden; man filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt als $Mn_2P_2O_7$, pyrophosphorsaures Manganoxydul. Das Ausfällen wird in einer Platin- oder auch Porzellanschale vorgenommen; Glas wird sehr stark von der Lösung angegriffen. Wendet man diese Methode für Erze an, so kann bei einem Kalkgehalte derselben leicht etwas phosphorsaurer Kalk in das Mangansalz gehen. — Mit einiger Modification wird dieses Verfahren unter Zugrundelegung der zuerst von Beilstein und Jawein[2]) angegebenen Reaction auf den Edgar Thomas Stahlwerken[3]) in den Vereinigten Staaten ausgeführt.

1) Fresen. quant. Analyse, S. 259. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1528. 3) Engineering and Mining Journal. New York 1881, Vol. 32, Nr. 1.

244. Maassanalytische Methoden. Es mögen die folgenden erwähnt werden:

Chamäleon-Probe.

1) Titriren mit Chamäleon.[1]) Man löst 1.5 g Substanz (Roheisen, Ferromangan u. s. w.) in einer mit Trichter bedeckten Porzellanschale in Salpetersäure, dampft zur Trockne, glüht bis zum Aufhören der nitrosen Dämpfe, löst rasch bei aufgestelltem Trichter in Salzsäure, dampft den Ueberschuss der Säure ab, verdünnt, neutralisirt vorsichtig mit kohlensaurem Natron, fällt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt den Eisenniederschlag sofort ab, ergänzt das Filtrat zu 1 l, entnimmt 200 ccm davon und titrirt mit Chamäleon, wobei 1 Aeq. übermangansaures Kali (K_2O, Mn_2O_7) 3 Aeq. MnO, SO_3 oder $MnCl_2$ zu Mangansuperoxyd, mit Wassergehalt sich ausscheidend, oxydirt $[(3\,MnO, SO_3) + Mn_2O_7 + 8\,H_2O = 5\,(MnO_2, H_2O) + 3\,(H_2O, SO_3)]$. Die Lösung muss so verdünnt sein, dass die Salzsäure nicht auf das Chamäleon wirkt (S. 428). Beim Titriren entsteht anfangs ein voluminöser Niederschlag, der immer dichter wird, namentlich beim Umrühren. Die anfangs gelbbraune Flüssigkeit wird bei nahendem Reactionsende mit dem Niederschlage deutlich braunroth, die Chamäleontropfen entfärben sich langsamer und es zeigt sich zuletzt deutlich eine rosenrothe Färbung, wenn man tüchtig umrührt, kurze Zeit absetzen lässt und Chamäleon tropfenweise zusetzt. Das Verfahren erfordert hiernach einige Aufmerksamkeit und Uebung und empfiehlt sich besonders zur Bestimmung geringer Manganmengen, indem bei grösseren die reichlichere Bildung der Niederschläge die Erkennung des Reactionsendes erschwert. Die Concentration der Chamäleonlösung nimmt man derart, dass 1 ccm etwa 2—3 mg Mangan entspricht.

Volhard[2]) bedient sich bei der Chamäleonprobe zur Abscheidung des Eisenoxydes des Zinkoxydes in folgender Weise: Man löst so viel Roheisen u. s. w., dass darin etwa 0.3—0.5 g Mangan enthalten sind, in einer Kochflasche in Salpetersäure, dampft in einer Porzellanschale gegen Ende unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammoniak zur Trockne, erhitzt, zuletzt direct über der Flamme, zur Zerstörung der Nitrate und bis alle Kohle verbrannt ist, dampft nach Digestion mit Salzsäure mit Schwefelsäure erst im Wasserbade, dann auf dem Gasofen ein, bis die Schwefelsäure abzurauchen beginnt, spült die Flüssigkeit in eine Literflasche, neutralisirt mit kohlensaurem Natron oder Aetznatron, fügt so viel im Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd (geglühtes, metallfreies Zinkweiss) hinzu, bis die allmählich dunkler braunroth werdende Lösung plötzlich gerinnt und die Flüssigkeit über dem Niederschlage milchicht wird. Nachdem man mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt hat, lässt man etwas absetzen, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in eine trockene Flasche, säuert in einer Kochflasche 200 ccm Filtrat mit 2—4 Tropfen Salzsäure an, erhitzt zum Kochen, nimmt dann vom Feuer und lässt Chamäleonlösung (etwa 3.8 g im l enthaltend) zufliessen bis zur bleibenden Röthung der Flüssigkeit. Den Chamäleontiter kann man mittelst einer Manganlösung von bekanntem Gehalte oder auf jodometrischem Wege feststellen.

Nach Volhard's Beobachtung fällt Chamäleon aus einer heissen

1) Fresen. quant. Analyse, 6. Aufl., 1, 261 (Winkler). Journ. f. pr. Chem. Neue Folge, 18, 96 (Stingl). 2) Ann. d. Chem. 198, 318.

Manganoxydullösung nicht alles Mangan als Superoxydhydrat, sondern es bleibt immer etwas Manganoxydul dabei, was aber nicht eintritt, wenn die Lösung eines Zink-, Kalk- oder Magnesiasalzes anwesend ist.

Sonstige Methoden.

2) Sonstige Methoden.

a) Kessler[1]) scheidet das Eisen von Mangan als basisch schwefelsaures Eisenoxyd ab und basirt die Bestimmung des Mangans darauf, dass aus einer mit Chlorzink versetzten Manganchlorürlösung, nach Zusatz von essigsaurem Natron, Bromwasser beim Erhitzen alles Mangan als Zinkoxyd enthaltendes Mangansuperoxyd fällt.

b) Pattinson[2]) fällt zunächst Mangansuperoxyd aus der Manganchlorür und Eisenchlorid enthaltenden Lösung dadurch aus, dass dieselbe mit Chlorkalklösung oder Bromwasser auf 60—70° erhitzt und dann mit einem Ueberschusse von feinpulverigem kohlensaurem Kalk versetzt wird. Der alles Mangan als Superoxyd enthaltende Niederschlag wird mit einer überschüssigen sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und der Ueberschuss des letzteren mit saurem chromsaurem Kali bestimmt ($MnO_2 + 2(FeO, SO_3) + 2(H_2O, SO_3) = Fe_2O_3, 3SO_3 + MnO, SO_3 + 2H_2O$).

Die Chlorkalklösung wird erhalten durch Behandeln von 15 g Chlorkalk (mit 35 Proc. nutzbarem Chlor) mit 1 l Wasser und Decantiren der klaren Lösung. Als Eisenvitriollösung benutzt man eine Lösung von 53 g Eisenvitriol in 1 l eines Gemisches von 1 Thle. Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser. Von manganhaltigen Eisenerzen (mit nicht mehr als 0.15 g Mangan) löst man 0.5 g in 5—6 ccm Salzsäure von 1.18 spec. Gew., fügt nach der Abkühlung kohlensauren Kalk bis zur röthlichen Färbung der Lösung hinzu, säuert wieder mit etwas Salzsäure an, fügt etwa 60 ccm Chlorkalklösung hinzu (oder 30—35 ccm gesättigtes Bromwasser ohne vorheriges Ansäuern), bringt durch Zusatz von heissem Wasser auf 60—70°, fügt etwa 1.59 g kohlensauren Kalk hinzu, rührt zur Entfernung der Kohlensäure gut um und lässt absetzen, worauf man, wenn die Flüssigkeit infolge zu starken Chlorkalkzusatzes röthlich von Mn_2O_7 sein sollte, etwas Alkohol hinzufügt. Nach dem Abfiltriren des Niederschlages und dessen Auswaschen mit warmem oder kaltem Wasser bringt man den Niederschlag in das Becherglas zurück, von dessen Wänden derselbe nicht völlig entfernt zu sein braucht, nachdem man vorher eine gemessene Menge (50—60 ccm) der sauren Eisenvitriollösung hinzugefügt hat, welche schon in der Kälte wirkt. Man verdünnt die Flüssigkeit und titrirt den Rest des Eisenoxyduls zurück. Blei, Kupfer, Nickel und Kobalt müssen vorher abgeschieden werden, da sie auch in Form höherer Oxydationsstufen gefällt werden würden.

Die von Kessler und Pattinson für ihre Methoden angegebenen Beleganalysen weisen recht befriedigende Resultate auf.

Sonstige Methoden der Manganbestimmung für Eisencarburete sind u. A. noch angegeben von Chatard[3]), Classen[4]), Rössler[5]), Beilstein und Jawein[6]).

1) Fresen. Ztschr. 18, 1. 2) Ebend. 19, 346. 3) Ebend. 11, 308. 4) Ebend. 18, 175. 5) Ebend. 19, 75. 6) Ebend. 19, 77.

XVII. CHROM.

Chromerze.

245. Allgemeines. Das metallische Chrom findet keine nennenswerthe technische Anwendung, wohl aber Chromoxyd und chromsaure Salze.

Zur Darstellung der Chrompräparate dient hauptsächlich der Chromeisenstein (FeO, CrO, MgO) (Cr_2O_3, Fe_2O_3, Al_2O_3) mit 30 bis 65 Proc. Chromoxyd, welcher bergmännisch gewonnen, aufbereitet in Stücken oder als Schlieg in den Handel gebracht und nach seinem Gehalte an Chromoxyd bezahlt wird. Zuweilen enthalten gewöhnliche Eisensteine einen Chromgehalt, welcher beim Verschmelzen derselben zum Theile ins Roheisen übergeht. Chromroheisen von Terrenoire, absichtlich dargestellt, enthielt 57.43 Fe, 13.20 Mn, 4.75 C und 25.30 Cr, solches von Unieux bei St. Etienne mit bis 65 Proc. Cr, zu Terrenoire zur Darstellung von Chromstahl [1]) angewandt, welcher durch Chrom mehr als durch Kohlenstoff an Härte, Elasticitätsgrenze und absoluter Festigkeit gewinnt, allerdings bei verminderter Dehnbarkeit. Englisches weissspieliges Chromroheisen enthielt 4.18 C, 0.93 Si, 0.056 P, 7.00 Cr, 0.03 Mn, 0.02 Cu, 0.12 Ni.

Seltener vorkommende chromhaltige Mineralien sind Chromocker (chromhaltige Thone mit 2—10 Proc. Cr_2O_3), Rothbleierz PbO, CrO_3 mit 31.2 CrO_3 und 63.2 Pb, Melanochroit $3PbO, 2CrO_3$ mit 23.2 CrO_3 und 70.8 Pb, Vauquelinit $CuO, 2PbO, 2CrO_3$ mit 30 CrO_3, 56.4 Pb und 8.6 Cu; als Kunstproducte kommen im Handel vor: Chromgrün, Chromgelb, Chromroth, chromsaures Kali u. s. w.

Chromproben.

Die Chromproben [2]) bezwecken die Ermittelung des Chromoxydgehaltes im Chromeisensteine meist auf gewichtsanalytischem, seltener auf maassanalytischem Wege; zuweilen kann es sich auch um eine Chrombestimmung in Eisencarbureten handeln. Die Proben laufen darauf hinaus, das in der Substanz als Oxyd oder Metall enthaltene Chrom durch Schmelzen mit Oxydations- oder Solvirungsmitteln (Aetzalkalien oder Alkalicarbonaten und Salpeter, solchen Alkaliverbindungen und saurem schwefelsaurem Kali oder Borax, chlorsaurem Kali und Natronkalk u. s. w.) bei oder ohne Luftzutritt in chromsaures Alkali zu verwandeln, dieses auszulaugen, die Chromsäure durch Reductionsmittel (Weingeist, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w.) in Chromoxyd überzuführen und dieses zu fällen oder die Chromsäure gewichtsanalytisch indirect oder maassanalytisch zu bestimmen. Sehr wesentlich ist eine möglichst vollständige Aufschliessung des schwer zersetzbaren Chromeisensteines, welcher für diesen Zweck am besten als grobes Pulver stark zu glühen und im Achatmörser zu einem unfühlbaren,

1) B. u. h. Ztg. 1876, S. 223; 1878, S. 60, 304, 341, 412, 432.

2) Journ. f. prakt. Chem. 57, 256. Dingl. 125, 466 (Calvert). Fresen. Ztschr. 1, 497 (O'Neill, Oudesluys, Genth); 4, 63 (Souchay); 1861, S. 34 (Mitscherlich); 1870, S. 71 (Storer). Journ. f. prakt. Chem. 67, 320. Polyt. Centralbl. 1856, S. 701 (Hart). Dingl. 193, 33 (Clouet); 197, 503 (Britton); 221, 450 (Dittmar). Bulliet. de la soc. de l'industr. minérale 1878, livr. 4, p. 867 (Pourcel). Fresen. Ztschr. 1876, S. 187 (Kayser). Hager's Untersuchungen 1, 163. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 413 (Kern). Fresen., quant. Analyse, 6. Aufl. 2, 353.

keine glänzenden Theilchen mehr zeigenden Pulver zu zerreiben ist, welches wohl noch geschlämmt wird. Die Abweichungen in den Untersuchungsmethoden liegen hauptsächlich in der Art des Aufschliessens des Erzes und ist Fels[1]) bei einer Vergleichung einiger vorgeschlagenen Methoden des Aufschliessens zu nachstehenden Resultaten gekommen:

Hart's Methode giebt befriedigende Resultate, ist aber umständlich und führt zu Verlusten. Calvert's Methode lässt eine Aufschliessung ohne Gebläse zu und giebt zufriedenstellende Resultate. Britton's Methode verdient wegen schneller und sicherer Aufschliessung die grösste Beachtung. Storer's Methode eignet sich nicht für technische Zwecke. Mitscherlich's Methode giebt zu Explosionen Veranlassung. Hager's Methode entspricht nach der Britton'schen den Anforderungen des Analytikers am meisten. Kayser's Methode lässt vollständige Aufschliessung zu. Clouet's Methode ist unbequem bei vollständiger Aufschliessung. Als beste Methoden für Techniker empfiehlt Fels die von Calvert, Britton und Dittmar. Die leichteste Zersetzung des Chromeisensteines gelingt mittelst Schmelzens mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium.

Methoden.

246. Gewichtsanalytische Proben. Nach denselben wird das Chrom entweder direct als Chromoxyd oder indirect als Chrom bestimmt.

Directe Bestimmung als Chromoxyd.

A. Directe Bestimmung des Chroms als Chromoxyd. Das bei diesen Methoden durch Ammoniak oder Schwefelammonium gefällte Chromoxyd ergiebt häufig einen zu hohen Gehalt infolge Beimengung von Alkali oder von Kieselsäure und Kalkerde[2]), welche während des Fällens und langen Auswaschens aus dem Glase aufgenommen oder auch in dem in Glasgefässen aufbewahrten Ammoniak enthalten sind. Beim Glühen solchen Chromoxydes wirkt besonders der Kalk störend und aufschliessend, indem sich chromsaurer Kalk bildet, wodurch das Gewicht des Chromoxydes noch mehr erhöht wird. Es sind deshalb Glasgefässe zu vermeiden und Platinschalen oder in deren Ermangelung Porzellanschalen, sowie möglichst reines Ammoniak und sehr reines, in Glasgefässen nicht siedend gemachtes Wasser anzuwenden. Als Reductionsmittel für die Chromsäure wendet man bei concentrirten Lösungen am besten Alkohol, bei verdünnten schweflige Säure oder Schwefelwasserstoff an und lässt nach der Uebersättigung mit letzterem die Lösung an einem gelinde erwärmten Orte so lange stehen, bis sich der ausgeschiedene Schwefel gut abgesetzt hat.

Chromerz.

1) Chromeisenerzproben. Dieselben weichen hauptsächlich nach der Beschaffenheit der gewählten Aufschliessungs- und Reductionsmittel ab, wie nachstehende Beispiele ergeben:

a) Aufschliessen mit doppelt schwefelsaurem Kali bei späterem Zusatze von Soda und Salpeter. Dieses Verfahren ist sehr zeitraubend und erfordert, wenn das Aufschliessen vollkommen sein soll, eine höchst feine Zertheilung des Minerals.

1) Dingl. 224, 86. 2) Fresen. Ztschr. 1865, 4, 63 (Souchay). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 2223 (Wilm).

Genth's Probe. Verfahren.

α) Probe von Genth. Man erhält 0.5 g des zum unfühlbaren Pulver geriebenen Erzes, mit 6 g saurem schwefelsaurem Kali innig gemengt, 15 Minuten lang in einem geräumigen Platintiegel in einer den Schmelzpunkt des Kalisalzes kaum übersteigenden Temperatur und steigert dieselbe unter öfterem Umrühren mit einem Platinspatel 15 bis 20 Minuten lang bis eben zum Rothglühen des Tiegelbodens, wobei die Masse höchstens bis zur Mitte des Tiegels steigen darf, in ruhigen Fluss kommt und reichliche Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entlässt. Hierauf steigert man die Hitze noch weiter, so dass das zweite Aequivalent Schwefelsäure ausgetrieben wird und schwefelsaures Eisen- und Chromoxyd sich theilweise zersetzen. Bei zu starker Hitze wird alle Schwefelsäure ausgetrieben und der Rückstand beim weiteren Behandeln mit Aufschliessungsmitteln zu schwerschmelzig. Man fügt jetzt zur Schmelze 3 g reines kohlensaures Natron, erhitzt zum Schmelzen, setzt nach einer Stunde, während welcher man gelinde Rothgluth erhält, 3 g Salpeter nach und erhitzt dann noch 15 Minuten lang zum hellen Rothglühen.

Die geschmolzene Masse wird in kochendem Wasser gut aufgeweicht, filtrirt, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen und mit Salzsäure warm digerirt. Bleibt hierbei unaufgeschlossenes Erz zurück, so muss dasselbe nochmals in vorhinniger Weise behandelt werden.

Das gelbe Filtrat enthält im Wesentlichen chromsaures Alkali mit zuweilen geringer Menge von Mangansäure, Kieselsäure, Thonerde und selten Titansäure. Zur Abscheidung der letzteren Substanzen verdampft man das Filtrat mit überschüssigem salpetersaurem Ammoniak im Wasserbade fast zur Trockne, bis alles frei gewordene Ammoniak ausgetrieben ist, setzt Wasser hinzu und filtrirt. (Auch kann man zur Fällung von Thonerde und Kieselsäure die alkalische Lösung mit kohlensaurem Ammoniak eine Stunde digeriren und dann filtriren.)

Zur Reduction der Chromsäure wird das alkalische Filtrat mit überschüssiger wässriger schwefliger Säure versetzt, wobei sie grün wird, dann vorsichtig zum Kochen erhitzt, wobei mit dem Austreiben der schwefligen Säure die Lösung von ausgeschiedenem Chromoxydhydrat sich schon trübt, hierauf Ammoniak im geringen Ueberschusse hinzugefügt und einige Minuten gekocht, wo sich Chromoxydhydrat vollständig abscheidet. (Auch kann man bequemer zur Reduction der Chromsäure die mit Salzsäure angesäuerte, zum Sieden erhitzte gelbe Lösung so lange tropfenweise mit Weingeist (C_2H_6O) versetzen, bis sie vollständig smaragdgrün geworden, wobei unter Entweichen von Kohlensäure sich Geruch nach Aldehyd (C_2H_4O) und Essigsäure ($C_2H_4O_2$) zu erkennen giebt; dann wird zur Fällung des Chroms Ammoniak hinzugefügt.)

Durch wiederholtes Auskochen und Decantiren muss das Chromoxydhydrat so lange ausgewaschen werden, bis Chlorbarium im Waschwasser keine schwefelsauren Salze mehr nachweist, worauf man den Niederschlag trocknet und glüht, wobei grünes Chromoxyd erfolgt. Da immer noch geringe Spuren von Alkalien darin zurückbleiben, welche beim Glühen chromsaures Kali geben können, so sucht man ein

vollkommen reines Product dadurch zu erhalten, dass man das Chromoxydhydrat mit etwas Wasser kocht, einige Tropfen schweflige Säure und dann Ammoniak hinzufügt, filtrirt, auswäscht, trocknet, glüht und wägt.

β) Hart und Oudesluys schmelzen das Erz auch mit saurem schwefelsaurem Kali und setzen dann Oxydationsmittel hinzu. Kern schmilzt 0.5 g geschlämmten Chromeisenstein mit saurem schwefelsaurem Kali, pulvert die Schmelze, fügt Salpetersäure und geringe Mengen chlorsaures Kali hinzu, filtrirt die Kieselsäure ab, fällt Eisen und Chrom durch Schwefelammonium, trocknet, glüht, pulvert und behandelt den Niederschlag mit concentrirter Salzsäure, wobei Chromoxyd zurückbleibt, welches abfiltrirt, gelinde geglüht und gewogen wird.

b) Aufschliessen mit kohlensaurem Natron und Salpeter. Dieses Verfahren ist weniger zeitraubend als das vorige und giebt bei sorgfältiger Ausführung gute Resultate.

Pourcel's Probe.

α) Pourcel's Verfahren. Man erhitzt etwa 2 g grobes Pulver behufs leichterer Zerkleinung stark, zerreibt die Masse zum unfühlbaren Pulver in der Achatschale oder auf einer Porphyrplatte, erhitzt das Pulver auf 120°, bis es nichts mehr an Gewicht verliert, wägt 0.5 g schnell ab, erwärmt 5 g kohlensaures Natron im Platintiegel in der Mündung eines Muffelofens behufs des Trocknens, ohne dass Schmelzung eintritt, reibt das Erz mit 0.5 g Salpeter und dem warmen kohlensauren Natron bis zum Erscheinen einer gleichmässigen Farbe zusammen, thut das Gemenge in einen Platintiegel, erhitzt denselben anfangs vorn im Muffelofen, dann hinten in der Muffel bei Weissgluth während 3 Stunden, nimmt den Tiegel heraus, wischt denselben nach dem Erkalten äusserlich ab, stellt denselben in eine 0.5 l destillirtes Wasser enthaltende Porzellanschale, welches den Tiegelinhalt vollständig eintränkt, lässt während etwa 12 Stunden auf dem Sandbade bei einer Temperatur von etwas unter 100° stehen, filtrirt auf ein sehr kleines Filter, wäscht den Tiegel und die Schale mit heissem destillirtem Wasser aus, süsst den Filterinhalt gut aus, säuert das chromsaures Alkali und Alkalialuminat enthaltende Filtrat mit Schwefelsäure an, fügt Ammoniak im Ueberschusse hinzu, erwärmt bis nahe 100° während wenigstens 3 Stunden, filtrirt die Thonerde ab, fügt Salzsäure in starkem Ueberschusse zum Filtrate, dann 100 ccm reinen Alkohol von 40° in einem geräumigen Kolben, schwenkt denselben stark um, steckt in den Kolbenhals den Hals eines etwas kleineren Kolbens, erwärmt bis nahe 100° C. während 48 Stunden, bis die Lösung smaragdgrün geworden und der Alkoholgeruch verschwunden ist, fügt Ammoniak im Ueberschusse hinzu, lässt bei nahe 100° C. etwa 12 Stunden stehen, so dass sich Blasen an den Kolbenwänden entwickeln, filtrirt das gefällte Chromoxydhydrat auf ein kleines Filter, wäscht mit kochendem ammoniakalischem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt das Chromoxyd.

Bodemann's Verfahren.

β) Ein ähnliches Verfahren ist von Bodemann [1]) angegeben.

c) Aufschliessen mit Alkalien und Kalk mit (Britton) oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln (Kayser).

1) Bodemann-Kerl's Probirkunst 1857, S. 465.

Britton's Verfahren.

α) Britton's Verfahren. Ein inniges Gemenge von 0.5 g Erz mit 4 g chlorsaurem Kali und Natronkalk im Verhältniss von 1 : 3 wird mindestens $1^1/_2$ Stunden bei heller Rothgluth im bedeckten Platintiegel erhitzt, die nicht geschmolzene, von den Tiegelwänden sich leicht loslösende Masse zerrieben, mit etwa 18 ccm heissem Wasser übergossen, 2—3 Minuten gekocht, nach dem Erkalten 15 ccm Salzsäure zugesetzt, umgerührt und filtrirt. Das Filtrat kann gewichts- oder maassanalytisch weiter behandelt werden.

Kayser's Verfahren.

β) Kayser's Verfahren. Man erhält ein Gemenge von 1 Thl. Erz mit 2 Thln. calcinirter Soda und 3 Thln. Kalkhydrat (durch Brennen und Löschen von Marmor erzeugt) im offenen Tiegel unter öfterem Umrühren etwa 1 Stunde in Hellrothgluth und zieht aus der gesinterten Masse mit heissem Wasser nach dem Erkalten alles Chromat aus.

d) Aufschliessen mit Alkalicarbonat und Borax.

Dittmar's Verfahren.

Dittmar's Verfahren. Man schmilzt ein Gemenge von 2 Thln. Borax und 3 Thln. kohlensaurem Kalinatron in einem Platintiegel, giesst die Schmelze aus, pulvert dieselbe nach dem Erkalten, mengt 5—6 g davon mit 0.5 g Chromerz in einem Platintiegel, erhitzt denselben bei aufgelegtem Deckel etwa 5 Minuten bei Rothgluth, nimmt dann den Deckel ab und bringt die Masse in dem auf einem Triangel schief gestellten Tiegel unter Umrühren mit einem Platindrahte innerhalb etwa 1 Stunde zum Flusse. Die Schmelze wird unter Erwärmen in Wasser aufgenommen, zur Reduction von übermangansaurem Alkali auf dem Wasserbade mit einigen Tropfen Alkohol erhitzt, dieser dann verjagt, filtrirt und das chromsaures Alkali enthaltende Filtrat zur Erzeugung von Chromoxyd nach einer der vorstehenden Methoden behandelt.

Gibbs' Verfahren.

e) Aufschliessen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium (Gibbs' Verfahren). Das Mineralpulver wird mit einer concentrirten Lösung des Reagens im Platintiegel zur Trockne gedampft, etwa $^1/_2$ Stunde zur schwachen Rothgluth erhitzt, die Schmelze mit Salzsäure erwärmt, bis sich keine Flusssäure mehr entwickelt (sollte ein grünlich gefärbter Rückstand bleiben, so wird dieser abfiltrirt und der Process damit wiederholt, was indes selten nöthig ist), die Lösung verdünnt, mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschusse versetzt, unter Umrühren hinreichend Bromwasser hinzugefügt, die Flüssigkeit auf 80 bis 90° C. erhitzt, das gebildete chromsaure Natron von Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia u. s. w. abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt, durch schweflige Säure oder Alkohol die Chromsäure zu Oxyd reducirt, dieses in einer Platin- oder Porzellanschale gefällt u. s. w.

Eisencarburete.

2) Chrombestimmung in Eisencarbureten. Man verwandelt das Chrom zunächst in Chromsäure und reducirt dieselbe alsdann zu Chromoxyd.

Schöffel's Methode.

a) Schöffel[1]) behandelt ein chromarmes Carburet (z. B. Stahl) zunächst mit einer Lösung von Kupferchloridnatrium (S. 439) zur Entfernung des meisten Eisens, glüht den chromhaltigen Rückstand mit Salpeter und

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 1863.

Soda, digerirt mit Wasser so lange, bis sich vorhandene Mangansäure, an der grünen Farbe der Schmelze zu erkennen, zersetzt hat, neutralisirt mittelst Salzsäure, setzt Alkohol hinzu, dampft zur Trockne, nimmt mit etwas Salzsäure und Wasser auf, filtrirt die Kieselsäure ab und fällt aus dem Filtrate Chromoxyd durch Ammoniak und etwas Schwefelammonium. — Chromreichere Carburete (Chromroheisen, Chromeisenlegirungen), die sich auf obige Weise behandelt nicht vollständig zersetzen, digerirt man mit Salzsäure in der Wärme zur Ausziehung des meisten Eisens, wobei aber auch etwas Chrom in Lösung geht, schmilzt den Rückstand mit Salpeter und Soda, löst die Schmelze in Salzsäure und Wasser, vereinigt die Lösung mit der ersten, neutralisirt sie so weit, dass sie deutlich sauer reagirt, fügt übermangansaures Kali hinzu, kocht, versetzt die Flüssigkeit, welche röthlich sein muss, mit einigen Tropfen Alkohol, bis die rothe Farbe verschwunden, fällt Eisen durch kohlensaures Natron, erhitzt, filtrirt und behandelt das Filtrat von chromsaurem Alkali in gewöhnlicher Weise. Dem Chamäleon als Oxydationsmittel ist Brom vorzuziehen bei Anwendung desselben in saurer Lösung in Gegenwart von essigsaurem Natron. Man thut die Flüssigkeit in einen Kolben, fügt Brom hinzu, verschliesst denselben, schüttelt öfters und fällt dann das Eisen durch kohlensaures Natron.

Blair's Methode.

b) Blair digerirt 5 g Carburet als Feile mit 20 ccm Salzsäure, mit 3—4 Thln. Wasser verdünnt, bis zur völligen Zersetzung, verdünnt die erkaltete Flüssigkeit bis zu $^4/_5$ des geräumigen Kolbens, fügt unter Umschütteln kohlensauren Baryt in geringem Ueberschusse hinzu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag, welcher Chromoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, unlöslichen Rückstand und kohlensauren Baryt enthält, ab, wäscht mit kaltem Wasser aus, durchstösst das Filter, spült seinen Inhalt in ein kleines Becherglas, löst in verdünnter Salzsäure, erhitzt bei Wasserzusatz zum Sieden, fällt mit Ammoniak, kocht bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und schmilzt denselben mit 3 g Soda und 0.5 g Salpeter in einem Platintiegel, laugt die erkaltete Schmelze mit heissem Wasser aus, filtrirt, säuert das Filtrat an, bringt bei Alkoholzusatz zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, filtrirt zurückbleibende Kieselsäure ab und fällt aus dem Filtrate Chromoxyd. Ein etwaiger Gehalt desselben an Thonerde wird mittelst Bromwassers u. s. w. entfernt (S. 556), oder man schmilzt nach Dexter[1]) das Gemenge von Thonerde und Chromoxyd mit dem doppelten Gewichte salpetersauren Kalis und dem 4fachen Gewichte an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel, weicht die Schmelze mit siedendem Wasser auf, spült Alles in eine Porzellanschale oder in ein Becherglas, setzt viel chlorsaures Kali hinzu, übersättigt schwach mit Chlorwasserstoffsäure, dampft zur Syrupsconsistenz ein, fügt während des Eindampfens portionsweise noch mehr chlorsaures Kali zur Entfernung der freien Salzsäure hinzu, verdünnt mit Wasser, fällt die Thonerde mit Ammoniak, wäscht mit siedendem Wasser aus (wenn die Thonerde gelblich aussehen sollte, vorher

1) Pogg. Ann. 89, 142.

mit Ammoniak), erhitzt das ammoniakalische Filtrat bis zur nur noch schwach alkalischen Reaction, filtrirt hierbei etwa noch ausgeschiedene Thonerde ab, erwärmt das Filtrat mit Salzsäure und Alkohol und fällt nach völliger Verjagung des letzteren Chromoxyd durch Ammoniak.

Indirecte Probe.

B. Indirecte Bestimmung des Chroms.[1] Man schmilzt 0.5—1 g Erz mit dem 4—5fachen Kalisalpeter und dem $1^1/_2$fachen calcinirter Soda bei einer Decke aus diesen Flussmitteln in starker Rothgluth in einem Porzellantiegel, laugt das chromsaure Alkali aus, sättigt mit Essigsäure, kocht zur Entfernung der Kohlensäure, verdünnt mit Wasser zur Verhütung einer Abscheidung von essigsaurem Silber und fügt hinreichend salpetersaures Silberoxyd hinzu, wobei chromsaures Silberoxyd niederfällt, welches auf 1 Atom Chrom $^1/_2$ Atom Silber enthält (100 Ag = 48.69 Cr = 70.92 Cr_2O_3 = 93.15 CrO_3). Der Niederschlag wird mit dem Filter in stark verdünnter Salzsäure gekocht, das gebildete Chlorsilber abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, mit Blei angesotten (S. 296), der erhaltene Werkbleikönig abgetrieben und aus der erfolgenden Silbermenge der Chromgehalt nach obigen Verhältnisszahlen berechnet.

Aufschliessen.

247. Maassanalytische Proben. Der Eisenstein muss entweder, wie bei den gewichtsanalytischen Methoden, aufgeschlossen und das Chrom in Chromsäure verwandelt werden (Chamäleonprobe) oder die Zersetzung geschieht direct (Jodprobe).

Verfahren.

1) Mohr's Eisen-Chamäleonprobe. Behufs Aufschliessung des Erzes fügt man nach Pellet[2]) 1 g feines Pulver zu einer geschmolzenen Masse von 20 g Aetzkali oder Aetznatron im Silbertiegel, rührt unter fortwährendem Erhitzen 1 Stunde lang mit einem Platin- oder Eisendrahte öfters um, thut die erkaltete Masse in eine Porzellanschale, erhitzt mit destillirtem Wasser, filtrirt Eisenoxyd und unzersetzten Chromeisenstein ab, verbrennt das Filter, kocht den Rückstand zum Weglösen des Eisenoxydes mit verdünnter Salzsäure, filtrirt, wäscht aus, behandelt das Filtrat mit Ammoniak, um etwa vorhandenes Chlorsilber zu lösen, trocknet, glüht, zieht das Gewicht des unzersetztgebliebenen Erzes von dem angewandten ab, übersättigt das Alkalichromat mit Schwefelsäure und verfährt mit der Lösung wie unten angegeben. Aus der Lösung des Eisens kann nach der Reduction mit Zink das Eisen mit Chamäleon bestimmt werden. — Ist zum Aufschliessen neben Soda Salpeter oder chlorsaures Kali angewendet worden, so neutralisirt man die Alkalichromatlösung genau mit Salzsäure, fällt durch Chlorbarium chromsauren Baryt aus, digerirt den feuchten Niederschlag genügend lange mit Schwefelsäure, filtrirt und schreitet nun zum Titriren der Chromsäure mittelst einer abgewogenen Menge von Eisenvitriol oder Mohr'schem Salze (schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, S. 428), wobei die Chromsäure unter Bildung von Eisenoxyd in Chromoxyd übergeht und damit die rothgelbe Färbung der Lösung in eine grüne ($2CrO_3 + 6FeO, SO_3 + 6SO_3 = Cr_2O_3, 3SO_3 + 2(Fe_2O_3, SO_3)$ oder $2CrO_3 + 6FeSO_4 + 6SO_3 = Cr_2S_3O_{12}$

1) Plattner-Richter's Löthrohrprobirkunst 1878, S. 651. 2) Technologiste 1880, Nr. 129. B. u. h. Ztg. 1881, S. 224.

$+ 3 Fe_2 S_3 O_{12}$), wonach 6 Atome FeO entsprechen 2 Atomen CrO_3 = 3 : 1. Wird nun das unzersetzt gebliebene Eisenoxydul mit Chamäleon zurücktitrirt, so erfährt man das wirklich nutzbar gemachte Eisenoxydul. Um den Gehalt des Erzes an Chromoxyd zu finden, braucht man dann nur das Atomgewicht desselben durch das 3fache Atomgewicht des Eisenammoniaksalzes zu dividiren und den erfolgenden Coëfficienten 0.065 mit dem wirklichen Verbrauche an Mohr'schem Salze zu multipliciren. Auch entspricht 1 g Eisen 0.5981 g Chromsäure.

Behufs Ausführung der Probe wägt man in einem tarirten Bechergläschen Mohr'sches Salz ab und schüttet mittelst eines Löffelchens kleine Portionen des Salzes unter jedesmaligem Umschütteln in die angesäuerte Chromatlösung so oft, bis die braune bis rothgelbe Farbe in reines Smaragdgrün übergegangen ist. Man wägt dann das Glas wieder und erfährt so die Menge des zugesetzten Eisensalzes. Sodann titrirt man das überschüssige Eisenoxydul mit Chamäleonlösung in früher angegebener Weise (S. 425). Die Endreaction tritt um so deutlicher hervor, je stärker mit Schwefelsäure angesäuert war, welche die grüne Färbung verblassen macht.

Donath's Chromoxydprobe.

In anderer Weise wendet Donath[1]) das Chamäleon zur Bestimmung des Chroms in Oxydlösung neben Eisenoxyd und Thonerde an, indem er in eine mit kohlensaurem Natron und etwas Natronlauge stark alkalisch gemachte und fast zum Kochen erhitzte Chamäleonlösung eine neutrale Lösung von Chromoxyd einfliessen lässt, wobei das Chromoxyd in Chromsäure übergeht, während sich Mangansuperoxyd ausscheidet ($Mn_2O_7 + Cr_2O_3 = 2 CrO_3 + 2 MnO_2$). Der Process ist beendet, wenn die über dem sich rasch absetzenden braunen Niederschlage stehende Flüssigkeit die rein gelbe Farbe alkalischer Chromatlösungen zeigt und nicht den geringsten Stich ins Gelbrothe hat.

Verfahren.

2) Jodmethode. Das chromsaure Salz wird in denselben Apparaten, wie bei der Bunsen'schen Braunsteinprobe (S. 543), mit rauchender Salzsäure behandelt, wobei auf 2 Aequivalente CrO_3 entweichen 3 Aeq. Cl ($K_2O, 2 CrO_3 + 7 ClH = KCl + Cr_2Cl_3 + 7 H_2O + 3 Cl$). Das Chlor wird in eine Lösung von Jodkalium geleitet und es entsprechen dann 3 Aequivalente ausgeschiedenes Jod (380.55) 2 Aequivalenten Chromsäure (100.48).

Man übergiesst 0.3—0.4 g chromsaures Salz in einem Kölbchen von 36—40 ccm Fassungsraum zu $^2/_3$ mit rauchender Salzsäure, fügt ein Stückchen compacten Magnesit hinzu, um durch Kohlensäureentwickelung das Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhüten, und leitet das Chlorgas in eine Retorte von 160 ccm Fassungsraum, zu $^1/_3$ mit Jodkaliumlösung gefüllt, und verfährt weiter wie bei der Braunsteinprobe.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 982.

XVIII. URAN.

Technisch wichtige Uranverbindungen.

248. Allgemeines. Das Uran liefert wichtige Farben, namentlich Urangelb[1] (Uranoxydnatron, uransaures Natron) in zwei Nüancen, einer schön hochgelben ($Na_2O, 2Ur_2O_3 + 6H_2O$ oder $U_4Na_2O_7 + 6H_2O$) und einer orangegelben, beide hauptsächlich zur Erzeugung des gelblichgrünen, etwas opalisirenden Uranglases verwandt, und Uranoxydammoniak ($U_2(NH_4)_2O_7$), im Handel wohl nur Uranoxyd genannt, welches Porzellan unter der Glasur ausgezeichnet schwarz färbt, indem das Salz in Oxyduloxyd übergeht. Auf der Glasur färbt das Uranoxyd gelb. Auch in der Photographie werden Uransalze gebraucht.

Uranerze.

Zur Darstellung der Uranpräparate dient hauptsächlich das Uranpecherz ($UO_2, 2UO_3$ oder U_3O_8 mit 84.91 Uran und 15.09 Sauerstoff oder 32.07 Uranoxydul und 67.93 Uranoxyd), welchem stets andere Erze (Bleiglanz, Schwefelkies, Arsenkies, Fahlerz, Kobalt-, Silber-, Zinn-, Zink- und Nickelerze, Wismuth und Bergart) beigemengt sind.

Zur Ermittelung des Urangehaltes wendet man seltener maassanalytische, als gewichtsanalytische Methoden an und bestimmt letzterenfalls denselben als Uranoxyduloxyd U_8O_8 mit 84.91 Proc. Uran = 96.22 Proc. Oxydul, UrO_2, = 101.9 Proc. Oxyd UO_3 oder als Uranoxydnatron (Urangelb), entsprechend 88.6 Proc. Uranoxyduloxyd U_8O_8. Die galvanische Fällung[2] giebt keine brauchbaren Resultate.

Joachimsthaler Probirmethoden.

249. Gewichtsanalytische Methoden. Zu Joachimsthal kommen nachstehende Proben bei der Urangelbindustrie in Ausführung:

1) Bestimmung des Uranoxyduloxydgehaltes in einem Erze oder Erzrückstande. 1—2 g Erz werden in feingepulvertem Zustande durch concentrirte Salpetersäure zersetzt; im Rückstande bleiben Kieselsäure und schwefelsaures Bleioxyd und bei nun vorgenommenem Verdünnen der Lösung fallen basische Salze von Antimon und Wismuth nieder. Man filtrirt, reducirt die Arsensäure durch Erhitzen mit schwefliger Säure zu arseniger Säure, kocht die überschüssige schweflige Säure weg, fällt Kupfer, Blei, Wismuth, Antimon und Arsen aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas und filtrirt. Das Filtrat wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes erhitzt, das Eisen durch chlorsaures Kali höher oxydirt und durch überschüssiges kohlensaures Ammoniak gefällt, in welchem sich Uran, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink auflösen. Zum ammoniakalischen Filtrate setzt man vorsichtig Schwefelammonium, wodurch nach Rose sämmtliche Metalle gefällt werden und nur Uran in Lösung bleibt. Man erhitzt die Uranlösung

1) Darstellung des Urangelbs zu Joachimsthal: Preuss. Ztschr. 1862, X, 168. B. u. h. Ztg. 1861, S. 391; 1863, S. 32; 1881, S. 43. Oest. Ztschr. 1856, S. 59, 230, 244; 1857, Nr. 6. Muspratt's Chemie. 3. Aufl. 7, 120. 2) Dingl. 239, 380. Freson. Ztschr. 19, 18.

unter Zusatz von etwas Salpetersäure, um den Schwefel auszuscheiden, filtrirt, fällt aus der erkalteten Lösung durch Ammoniak bräunlichgelbes Uranoxyd-Ammoniak (uransaures Ammoniak), welches abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht wird, wobei dasselbe in olivengrünes Oxyduloxyd (S. 560) übergeht.

Technische Uranprobe.

2) Technische Probe auf Urangelb.[1]) Man erhitzt 3 g Erz mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure etwa 2 Stunden im Sandbade bis zur erfolgten Zersetzung, decantirt, filtrirt und wäscht mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat mit Eisenkaliumcyanür nicht mehr die charakteristische rothbraune Färbung des Urans anzeigt. Die mit kohlensaurem Natron übersättigte Flüssigkeit wird zur Austreibung der freien Kohlensäure und zur Fällung von Blei, Kupfer, Vanadium, Eisen, Kalk u. s. w. gekocht, während das Uran als uransaures Natron in Lösung bleibt. Nach einigen Stunden decantirt man von dem abgesetzten Niederschlage, wäscht durch Decantiren mit heissem Wasser aus, filtrirt und süsst mit heissem Wasser so lange aus, bis ein Tropfen des mit Salzsäure angesäuerten Filtrates mit Kaliumeisencyanür keine rothe Färbung mehr giebt. Nachdem durch Zusatz von Salzsäure unter Kochen zur Austreibung von Kohlensäure das überschüssige kohlensaure Natron zerlegt worden, setzt man Aetznatron zu, welches uransaures Natron (Urangelb) fällt, das einen Ueberschuss von Alkali beibehält. Man decantirt, wäscht wegen Leichtlöslichkeit des Uranats in reinem Wasser sehr wenig aus, trocknet, nimmt die Masse vom Filter und glüht dieselbe mit der Filterasche in einem Platintiegel unter dunkler Rothgluth. Nach dem Erkalten wäscht man den Alkaliüberschuss aus, filtrirt, trocknet, glüht und wägt, wobei man ein bestimmtes Gewicht p von $Na_2O, 2\,U_2O_8 = U_4Na_2O_7$ erhält. Das dem Oxydul-Oxyd U_8O_8 entsprechende Gewicht π erhält man nach der Gleichung $\pi = 88.6$ p. Man kann auch die kohlensaure Uranoxydnatronlösung in einer goldenen Schale zur Trockne dampfen, den Rückstand glühen, denselben mit heissem Wasser ausziehen, das zurückbleibende Urangelb abfiltriren, glühen und wägen.

Werthberechnung.

Hiernach ergiebt sich der Werth des Erzes[2]) unmittelbar, indem man in zwei Tabellen, die ein für alle Mal berechnet sind, den Preis aufsucht, welcher getrennt dem ganzen und dem theilweisen Werthe der Zahl π entspricht. Diese rechnet man hinzu, um den Endpreis zu erhalten. Die Tabellen sind nach folgenden Formeln berechnet:

$$n = 17.39\,h - 103 \text{ für den ganzen Werth von } \pi,$$
$$n^1 = 17.39\,k \text{ für die Bruchtheile.}$$

Hierin bedeuten h und k den ganzen, resp. den Bruchtheil der Zahl π ($\pi = h + k$); n und n^1 die Zahl der Gulden, entsprechend 100 kg Erz nach Abzug des hygroskopischen Wassers. Der Gesammtpreis, den die Hütte an die Grube bezahlt, ist demnach $N = n + n^1$ für den Centner trockenes Erz. Nach obigen Formeln werden die Erze erst bei einem Gehalte von 6 Proc. bezahlt, denn sie ergeben $N < 0$ für $\pi < 6$.

1) Dingl. 180, 242 (Patera). Fresen. Ztschr. 5, 229 (Fresenius); 8, 387 (Winkler). B. u. h. Ztg. 1881, S. 44 (Lallemand). 2) Neuer Tarif vom 8. Mai 1876 in B. u. h. Ztg. 1881, S. 44. Aelterer Tarif in Oest. Ztschr. 1855, Nr. 38; 1856, Nr. 39.

Prüfung des Urangelbs.

Zur Prüfung des Urangelbs auf seine Reinheit vergleicht man dasselbe zunächst mit vorhandenen guten Mustern; stimmt es in der Farbe mit denselben überein, so pflegt es auch rein zu sein.

Zur Prüfung auf fremde Beimengungen löst man eine kleine Quantität in einer Proberöhre in reiner Salzsäure auf, wobei sich durch starkes Brausen viel kohlensaures Salz zu erkennen giebt. Die Lösung muss, ohne Rückstand zu hinterlassen, völlig klar sein. Wird dieselbe mit Ammoniak neutralisirt und nach und nach ein Uebermaass von kohlensaurem Ammoniak hinzugefügt, so muss sogleich eine völlig klare Lösung entstehen, welche sich beim gelinden Erwärmen nicht trüben darf. Zur mässig erwärmten Lösung einige Tropfen Schwefelammonium gesetzt, darf kein Niederschlag, sondern nur eine dunkle Färbung sich zeigen. Beim Glühen auf Platinblech färben sich die Verbindungen von Uran mit Natron dunkelroth, zuweilen braun, das Uranoxyd geht beim Glühen in dunkelgrünes Oxyduloxyd über.

Geben alle angeführten Reactionen ein negatives Resultat, so ist das Urangelb rein, widrigenfalls eine quantitative Analyse [1]) desselben nothwendig wird.

Lösungen oder Niederschläge von der Urangelbbereitung prüft man auf einen Uranrückhalt mit Kaliumeisencyanür, welches in sauren Uranoxydlösungen einen dunkel braunrothen Niederschlag von Uraneisencyanür, ähnlich dem in Kupferoxydlösungen, bei sehr wenig Uran wenigstens eine deutliche Färbung hervorbringt. Da in den zu prüfenden Lösungen ausser Uran höchstens Spuren von Metallen sind, welche mit dem genannten Reagens einen gefärbten Niederschlag geben, so ist diese Reaction für diese Fälle sehr brauchbar. Da sie nur in sauren, nicht in alkalischen Lösungen eintritt, so müssen letztere zuvor mit Salzsäure angesäuert werden.

Verfahren.

250. Maassanalytische Probe (Chamäleonprobe). [2]) Man löst 1—2 g Uranpecherz in concentrirter Schwefelsäure (nicht Salzsäure, oder man muss eine salzsaure Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne dampfen), verdünnt die filtrirte Lösung je nach der Reichhaltigkeit des Erzes auf $^1/_4$—$^1/_2$ l, entnimmt 50 ccm in einen Kochkolben, verdünnt mit 100 ccm Wasser, kocht zur Reduction etwa $^1/_2$ Stunde mit Zink, bis die gelbe Lösung des Oxydes in eine meergrüne von Oxydul übergegangen ist, lässt zur Sicherheit alles Zink sich lösen und titrirt das Oxydul wie Eisenoxydul (S. 425) mittelst Chamäleons. Da das Uranoxydul dieselbe Menge Chamäleon zu seiner Oxydation bedarf, wie Eisenoxydul, so ergiebt sich der auf das Mohr'sche Eisenoxydulammoniaksalz gestellte Titer des Chamäleons nach der Proportion $56 : 120 = 0.14285 : x$, $x = 0.3061$ Uran $= 0.3673$ Uranoxyduloxyd, und der 1 g Mohr'schen Salzes entsprechende Eisentiter entspricht den oben berechneten Zahlen für Uran.

---

1) Fresen. Ztschr. 3, 71 (Stolba). 2) Journ. f. prakt. Chem. 99, 231 (Belohoubeck). Fresen. Ztschr. 6, 120; 11. 179 (Follenius); 16, 104. Gouyard's Probe in Chem. Centr. 1864, S. 339.

XIX. BRENNMATERIALIEN.

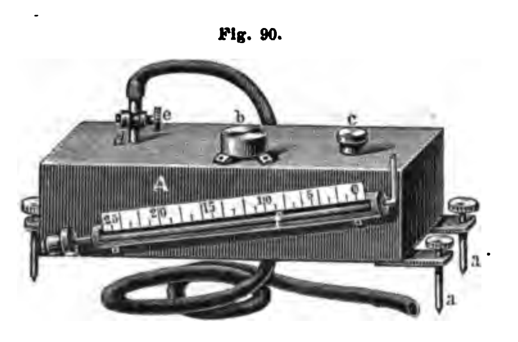
251. Allgemeines. Die Brennmaterialien [1]) lassen sich nach ihrem Aggregatzustande eintheilen in feste (rohe oder natürliche, verkohlte und künstliche oder Briquettes), flüssige (Theeröle, Petroleum) und gasförmige (natürliche Gase, Verkohlungsgase, Gase von der unvollständigen Verbrennung als Gicht- und Generatorgase). Bei vollständiger Verbrennung derselben entstehen, abgesehen von als Asche zurückbleibenden unorganischen Substanzen, Kohlensäure und Wasser. Zur Beurtheilung des Werthes einer Feuerung dient in erster Linie die Ermittelung der Zusammensetzung der Verbrennungsproducte (Rauchgase), deren grösserer oder geringerer Kohlenoxydgehalt und Gehalt an freiem Sauerstoff auf eine mehr oder minder vollständige Verbrennung deutet. Es soll deshalb in einem besonderen Capitel von der Untersuchungsmethode für Rauchgase kurz die Rede sein.

Eintheilung.

Beurtheilung einer Feuerung.

Da der Erfolg der Verbrennung wesentlich von der zugeführten Menge Luft und ihrer Geschwindigkeit, dem Zuge, mit abhängt, so lässt sich die Verbrennung ferner durch einen Zugmesser [2]) controliren. Man braucht nur, wenn die Rauchgasuntersuchung nach verschiedener Stellung des Zugschiebers die vollkommenste Verbrennung (den grössten Gehalt der Rauchgase an Kohlensäure) nachgewiesen hat, am Zugmesser die dermalige Stärke des Zuges zu beobachten und diese dann zu erhalten suchen. Ein solcher Zugmesser von Aron hat folgende Construction (Fig. 90): *A* Reservoir von Weissblech, 50 cm lang, 16 cm breit und 6 cm hoch, auf Schraubenfüssen *a* mittelst Libelle *b* horizontal zu stellen. *c* kurzes Messingrohr zum Füllen von *A* mit Petroleum, mittelst aufzuschraubenden Deckels dicht zu schliessen. *d* Messingrohr mit Hahn *e*. *f* Glasröhre mit Scala in Millimetern von der Neigung 1 : 10, so dass jede Höhenschwankung 10mal grösser gemessen wird, als sie in Wirklichkeit ist. Diese Röhre communicirt am unteren Ende mit dem Behälter *A*, am oberen durch eine engere Glasröhre mit der Luft. Nachdem das Reservoir *A* durch *c* so weit mit Petroleum gefüllt ist, dass dasselbe bei horizontaler Stellung des Apparates in der Röhre *f* genau bis zum Nullpunkte steht, wird *c* dicht verschroben und *d* durch einen Gummischlauch mit einer Röhre verbunden, welche

Fig. 90.



1) Fischer, die chem. Technologie der Brennstoffe. Braunschweig 1880. Jünemann, die Briquettesindustrie und die Brennmaterialien. Wien 1881. Kerl, Grundr. d. allgem. Hüttenkunde. Leipzig 1880, S. 64. Muspratt's techn. Chem. 3. Aufl. 3, 850. 2) Dingl. 171, 43 (List). Kerl, Thonwaarenindustrie 1879, S. 309.

nach dem Raume hin mündet, dessen Zug gemessen werden soll. Infolge Saugens des Schornsteines u. s. w. sinkt alsdann der Petroleumspiegel in *f* und der Höhenunterschied des Nullpunktes und des Depressionspunktes ist $^1/_{10}$ der abgelesenen Depression. Die Spannungsdifferenz lässt sich in Wasserdruck umrechnen unter Berücksichtigung des spec. Gew. des Petroleums. Man kann nun den Zug so einstellen, wie man ihn entweder durch wissenschaftliche Bestimmung, durch Untersuchung der Rauchgase oder erfahrungsmässig am besten erkannt hat.

Als Ergänzung des Zugmessers kann ein Anemometer[1]) dienen, mittelst dessen die Geschwindigkeit der den Ofen passirenden Luftmenge und der Rauchgase direct sich messen lässt. Ermittelt man bei einer gewissen Registerstellung im Schornsteine u. s. w. die Zusammensetzung der Rauchgase und mit einem Anemometer deren Geschwindigkeit, so lässt sich finden, wie viel Brennmaterial in einer gewissen Zeit durch 1 cbm Luft verbrannt wird. Hat man die zweckmässigste Luftmenge hierfür ermittelt, so beobachtet man mit dem Zugmesser, welcher Ablesung an demselben diese Luftmenge entspricht und verstellt bei eintretendem Witterungswechsel und entstehenden Temperaturveränderungen so lange, bis diese Ablesung erreicht ist.

Häufig ist es bei metallurgischen und anderen Processen wünschenswerth, sich Kenntniss von den Temperaturen zu verschaffen, welche die betreffende Feuerung liefert und bedarf es hierzu als vierten Controlapparates der Pyrometer, von denen im Folgenden noch die Rede sein wird.

---

1. Capitel.

Feste Brennmaterialien.

Eigenschaften der Brennmaterialien.

252. Allgemeines. Die festen Brennmaterialien (von welchen hier ausschliesslich die Rede sein soll, da nur für diese einfache dokimastische Untersuchungsmethoden bekannt sind) sind entweder flammende, natürliche (Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle) oder nicht flammende, künstliche (Holz- und Torfkohle, Cokes aus Steinkohlen). Erstere bestehen im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen je nach ihrem Alter, enthalten zuweilen Stickstoff (Steinkohlen u. s. w.) und hinterlassen beim Verbrennen unter vollständigem Luftzutritte und Bildung von Kohlensäure und Wasser unorganische Bestandtheile (Asche). Werden sie unter Luftabschluss erhitzt (trockene Destillation, Verkohlung), so ordnen sich die Elemente, den Gesetzen der Verwandtschaft folgend, anders an und es entstehen je nach der Zusammensetzung des Brennstoffes, der mehr oder weniger raschen Steigerung und Höhe der

---

1) Töpfer- und Ziegler-Ztg. 1878, Nr. 1. B. u. h. Ztg. 1879, S. 309.

Temperatur etc. verschiedene gasförmige (Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoff) und flüssige Producte (ammoniakalisches oder essigsaures Wasser, Theer) unter Abscheidung von Kohlenstoff (Kohle, Cokes) mit den aschengebenden Bestandtheilen und einem variablen Rückhalte von Sauerstoff- Wasserstoff- Kohlenstoffverbindungen. Der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt genügt selbst in dem kohlenstoffärmsten Brennmateriale (Holz) nicht, allen Kohlenstoff völlig zu vergasen, weshalb sich derselbe theilweise ausscheidet. Mit wachsendem Sauerstoffgehalte nimmt die Ausbeute an Kohle und brennbaren Gasen ab und es entsteht saures Wasser (Holz, mancher Torf), mit wachsendem Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalte entstehen brennbarere Gase, die Kohlenausbeute wird grösser und das bei der Destillation entstehende Wasser pflegt ammoniakalisch zu sein (Braunkohle und namentlich Steinkohle).

Zusammensetzung.

Die organische Substanz der verschiedenen Brennmaterialien hat etwa nachstehende durchschnittliche Zusammensetzung:

	C	H	O
Holzfaser (Cellulose $C_6H_{10}O_5$)	44.44	6.17	49.39
Torf	60.44	5.96	33.60
Lignit	66.96	5.27	27.76
Erdige Braunkohle	74.20	5.89	19.90
Steinkohle, jüngere	76.18	5.64	18.07
„ ältere	90.50	5.05	4.40
Anthracit, jüngerer	92.85	3.46	3.19
„ älterer	94.20	2.50	3.30

Muck giebt rund folgende Zahlen an:

	C	H	O	N
Holzfaser	50	6	43	1
Torf	59	6	43	2
Braunkohle	69	5.5	25	0.8
Steinkohle	82	5	13	0.8
Anthracit	95	2.5	2.5	Spur

Sonderung d. organ. und unorgan. Bestandtheile.

Man sondert zuweilen für die Analyse die organische Substanz von den unorganischen Bestandtheilen in fossilen Brennmaterialien, namentlich Steinkohlen, dadurch, dass man sie im zerkleinerten Zustande in Schwefelsäure von 1.4 spec. Gew. einrührt (in Sodafabriken nimmt man wohl eine Lösung von schwefelsaurem Natron), wobei die schwereren unorganischen Theile (Erden, Schwefelkies u. s. w.) zu Boden gehen, während die auf die Oberfläche steigende Kohlensubstanz dann mit einem Löffel weggenommen, gut ausgewaschen und getrocknet wird.

Benutzung der Brennstoffe.

In der Technik benutzt man entweder die rohen Brennmaterialien direct zur Feuerung oder man unterwirft sie einer Verkohlung, wobei die Gewinnung der einen hohen pyrometrischen Wärmeeffect gebenden Kohle oder der brennbaren Gase oder der flüssigen Destillationsproducte Hauptzweck sein kann. Häufig werden alle drei Producte gewonnen und weiter nutzbar gemacht.

Werth der dokimastischen Proben.

Ist es gleich nicht möglich, alle Fragen über den praktischen Werth und die Anwendbarkeit von Brennmaterialien auf dokimastischem Wege zu beantworten, so ist derselbe doch in vielen Fällen geeignet, dem Techniker nützliche Winke über die Eigenschaften und den Effect von Brennstoffen zu geben, insofern richtige Durchschnittsproben

davon vorliegen, welche z. B. bei Steinkohlen am sichersten durch eine Kreuzungsprobe (S. 11) genommen werden, indem man von einem ausgebreiteten Haufen nach Zerkleinerung der gröberen Stücke von der ganzen Fläche eine grössere Menge Stücke entnimmt, diese in einer Mühle zerkleinert, aus der zerkleinerten Masse einen platten Haufen bildet, durch diesen Kreuzcanäle legt und entweder das Ausgeschaufelte weiter in ähnlicher Weise auf 100—200 g verjüngt oder in den Kreuzcanälen die mit den Spitzen zusammenstossenden Flächen entnimmt. Das Nehmen der Proben hat oft die grössten Schwierigkeiten.

Zweck der Proben.

Die dokimastische Untersuchung[1]) eines Brennmateriales kann sich auf nachstehende Ermittelungen erstrecken:

1) des physikalischen Verhaltens und der Erscheinungen beim Verbrennen;

2) des Wassergehaltes;

3) des Wärmeeffectes, auf welchen die Zusammensetzung des Brennmateriales, der Wasser- und Aschengehalt vorzüglich influiren;

4) des Kohlenausbringens mit oder ohne Berücksichtigung der dabei entstehenden flüssigen und gasförmigen Nebenproducte;

5) des Aschengehaltes der Qualität und Quantität nach.

Man erhält ein ungefähres Bild von der Beschaffenheit von Brennstoffen durch die sogenannte Immediatanalyse[2]), nach welcher man dieselben verkohlt oder vercokt, dabei Kohle + Asche und die flüchtigen Bestandtheile ermittelt. Durch Verbrennen der Kohle erfährt man den Aschengehalt und wirklichen Kohlegehalt, und nach Abzug des Wassers von den gesammten flüchtigen Bestandtheilen die beim Vercoken gebildeten Gase, so dass die Zusammensetzung des Brennstoffes lautet auf Kohle oder Cokes, Asche, flüchtige Bestandtheile und Wasser.

Schwefel- und Phosphorbestimmung.

Von der Bestimmung eines Schwefelgehaltes[3]) in Kohlen und Cokes war bereits (S. 523) die Rede. Einen Phosphorgehalt ermittelt man auf die Weise, dass man 1—2 g Asche davon mit starker Salzsäure digerirt, zur Trockne dampft, mit Salzsäure und dann mit kaltem Wasser (100—150 ccm) aufnimmt, erwärmt, filtrirt, das Filtrat unter wiederholtem Zusatze von Salpetersäure nahe zur Trockne dampft, salpetersäurehaltiges Wasser zusetzt, die Lösung in einem Becherglase mit Molybdänflüssigkeit (S. 452) versetzt, einige Stunden auf 50—60° C. erhitzt, den Niederschlag abfiltrirt, mit einer Lösung von 2 Thln. salpetersaurem Ammoniak in 20 Thln. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure so lange auswäscht, bis Ferrocyankalium kaum mehr gefärbt wird, und dann die Phosphorsäure in dem gelben Niederschlage direct bestimmt, oder nach dem Auflösen in Ammoniak mittelst Magnesiamixtur (S. 452).

Da von den festen Brennmaterialien die Steinkohlen wegen ihrer wechselnden Zusammensetzung am häufigsten Gegenstand einer dokimastischen Untersuchung sind, so ist denselben im Nachfolgenden besondere Beachtung geschenkt.

---

1) Fischer, chem. Technologie der Brennstoffe 1880, S. 103. Post, chem. techn. Analyse 1 13. 2) B. u. h. Ztg. 1874, 96. 3) Fischer, chem. Technologie d. Brennstoffe, S. 115.

253. Physikalisches Verhalten der Brennstoffe und Erscheinungen beim Verbrennen. Bei Betrachtung eines Brennmateriales an seiner Oberfläche oder im Bruche gewahrt man fremde Einmengungen (Schwefelmetalle, Gyps, erdige Stoffe u. s. w.), Zerklüftungen, im Zusammenhange mit der Zusammensetzung stehende Structurverhältnisse u. s. w. — Durch Reibung einzelner Stücke an einander lässt sich auf den Abgang beim Transport[1]) schliessen, je nachdem dabei mehr oder weniger leicht Pulver entsteht. Um einen wenigstens relativen Anhalt über die Zerreiblichkeit verschiedener Brennmaterialien zu haben, kann man gleich grosse Mengen derselben gleiche Zeit in Trommeln rotiren lassen, dieselben dann durch ein Sieb mit 1 Quadratzoll Maschenweite schlagen, das Siebfeine wägen und die Cohäsion in Procenten Kohle ausdrücken, welche auf dem Siebe zurückbleibt. — Von der durch das specifische Gewicht bedingten Lockerheit macht man Schlüsse auf den Grad der Entzündlichkeit, die erforderliche Windpressung, den pyrometrischen Wärmeeffect, unorganische Beimengungen[2]) u. s. w. Da die Bestimmung des specifischen Gewichtes in gewöhnlicher Weise durch Wasserverdrängung kein sicheres Anhalten giebt, wenn das Probestück nicht die Beschaffenheit des ganzen Haufwerkes repräsentirt, so verfährt man zur Ermittelung desselben meist auf die Weise, dass man ein bestimmtes Volum (Scheffel, Tonne u. s. w.) Brennmaterial zu verschiedenen Malen wägt, aus den erhaltenen Zahlen das Mittel nimmt und dieses ins Verhältniss zu dem Gewichte des Wassers bringt, welches das Messgefäss fasst. Homogenes Material untersucht man am einfachsten mittelst eines Nicholson'schen Aräometers. Um Aufschluss über die Porosität eines Brennstoffes zu erhalten, überzieht man ein Stück desselben mit einer dünnen Wachs- oder Paraffinschicht und bestimmt das specifische Gewicht in gewöhnlicher Weise durch Wägen in der Luft und im Wasser. Alsdann ermittelt man das specifische Gewicht selbst ohne Einfluss der Poren mittelst des Rüdorff'schen Apparates[3]), wo dann der Unterschied der beiden spec. Gew. das Maass der Porosität angiebt. — Die Grösse und Form der Stücke ist von wesentlichem Einflusse auf die Auswahl der Verbrennungsvorrichtung, auf den Raum, der zum Transport erforderlich ist u. s. w. — Wirft man ein Stückchen Brennmaterial in eine heisse Muffel oder grössere Quantitäten (1—2 kg) in ei- bis nussgrossen Stücken in einen mit Holzkohlen bereits angefeuerten und mit einem Dome versehenen Windofen, so lassen sich folgende für die Praxis nicht unwichtigen Erscheinungen wahrnehmen: leichte oder schwere Entzündlichkeit, Verbrennen mit ruhiger oder prasselnder, langer oder kurzer, stark russender oder heller Flamme, mit oder ohne Geruch, Zerspringen oder Cohärentbleiben und dergleichen mehr. Anthracit wirft man, um denselben auf das Decrepitiren zu prüfen, in einen weissglühenden Ofen.

Physikal. Verhalten u. s. w.

254. Bestimmung des hygroskopischen Wassergehaltes. Man erwärmt 1—5 g zerkleintes Brennmaterial bei möglichstem Luftabschlusse

Nässprobe.

1) Ueber Transportfähigkeit einiger Torfsorten: Dingl. 162, 151. B. u. h. Ztg. 1862, S. 328; von Steinkohlensorten: Dingl. 110, 278. Brix, Untersuchung der Brennstoffe 1853, S. 33.
2) Prüfung einer Steinkohle auf den Gehalt an Schieferthon in B. u. h. Ztg. 1859, S. 151.
3) Dingl. 232, 417.

weil sich bei manchen Brennstoffen (Stein- und Braunkohlen) sonst auch bei niedrigerer Temperatur Kohlenbestandtheile oxydiren können, zwischen zwei Uhrgläsern (Taf. VII, Fig. 150) oder im bedeckten Porzellantiegel auf 100—110° C. im Luftbade (Taf. IV, Fig. 58) oder auf der bedeckten Trockenscheibe (Taf. IV, Fig. 60) einige Stunden lang, lässt das Gefäss im Exsiccator (S. 134) erkalten und wägt rasch. Dann erwärmt man von Neuem, bis die Resultate zweier Wägungen übereinstimmen. Auf die Probe gelegtes weisses Papier darf bei Holz nicht gebräunt sein, weil sonst die angewandte Temperatur zu hoch war.

Steinkohlen, im lufttrockenen Zustande mit meist nur 2—3 Proc. hygroskopischer Feuchtigkeit, bedürfen zum Trocknen bei 100° C. etwa 3—4 Stunden Zeit, Braunkohlen und Torf mit bis 20 Proc. und mehr Feuchtigkeit 5—6 Stunden bei wiederholtem Wägen bis zum constanten Gewichte.

Holzkohlen und Cokes müssen allmählich bis zu 150—200° C. erhitzt, in dieser Temperatur einige Zeit erhalten und dann, nach dem Erkalten im Exsiccator, gleich gewogen werden. Cokes, welche selbst grössere Mengen Ablöschwasser innerhalb 12—24 Stunden bis auf 1 Proc. und weniger verlieren, dürfen weder zu lange aufbewahrt, noch zu stark zerkleinert werden, bevor man sie untersucht.

Zur sehr genauen Wasserbestimmung muss das Trocknen der in einer Glasröhre befindlichen Substanz in einem mit Thermometer versehenen Paraffinbade unter Auspumpen der Luft oder Zuführung von Kohlensäure oder Wasserstoff in die Glasröhre geschehen.[1])

Es ist kaum möglich, von einem grösseren Haufwerke (Holz, Holzkohlen, Torf u. s. w.) den Nässegehalt richtig zu bestimmen, wenn man nicht den ganzen Haufen austrocknet. Es lassen sich jedoch annähernd richtige Resultate erhalten, wenn man von sehr viel Stücken kleine Proben nimmt und bei sich äusserlich herausstellender verschiedener Beschaffenheit derselben abschätzt, in welchem Verhältnisse ungefähr die Mengen der verschiedenen Sorten zu einander stehen, z. B. Grobes und Kleines. Man bestimmt dann dokimastisch den Wassergehalt in den einzelnen Sorten und berechnet aus den erhaltenen Resultaten den mittleren Nässegehalt des ganzen Haufens.

Es beträgt z. B. der Wassergehalt im lufttrockenen Holze und Torfe 15—20 Proc.; in lufttrockenen Braunkohlen und zwar in Lignit 10—15 Proc., in muscheliger Kohle 10—5 Proc., in erdiger bis 25 Proc.; Grubenfeuchtigkeit in Steinkohlen 1—10 Proc., Wassergehalt in lufttrockenen Holzkohlen 10—12 Proc., in Cokes 5—10 Proc. und weniger (bis 1 Proc.).

Um von den hygroskopischen Eigenschaften[2]) des Brennstoffes Kenntniss zu erhalten, lässt man die bei 100° getrocknete Probe unter einer mit angefeuchtetem Papiere versehenen Glocke bei 15° so lange stehen, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet, wobei die Temperatur des bei der Untersuchung dienenden Raumes stets nahezu gleich bleiben muss, damit sich kein Wasser auf die Substanz niederschlägt.

1) Fischer, Brennmaterialien, S. 109. 2) Preuss. Ztschr. 19, 87 (Richters).

Chemische Vorgänge.

255. Bestimmung der Kohlen- oder Cokesausbeute.[1] Beim Erhitzen eines rohen Brennmateriales unter Luftabschluss, z. B. in einer Glasretorte mit Vorlage, entweicht zunächst hygroskopisches Wasser, bei steigender Temperatur (z. B. für Holz bei 160° C.) beginnt die Umsetzung der Elemente, es bilden sich zuerst einfachere Moleküle, hauptsächlich Wasser und Kohlensäure, dann condensirt sich in der Vorlage eine wässerige Flüssigkeit, welche bei sauerstoffreichen Gebilden (Holz, Torf) hauptsächlich Essigsäure, bei stickstoffhaltigen (Steinkohlen) Ammoniaksalze enthält, ferner eine dickflüssige, ölige Flüssigkeit, Theer, ein Gemenge verschiedener neugebildeter organischer kohlenstoffhaltiger Moleküle als: a) neutraler Kohlenwasserstoffe und zwar fester (Naphthalin, Anthracen, Paraffin u. s. w.) und flüssiger (Benzol, Toluol, Xylol u. s. w.); b) sauerstoffhaltiger Substanzen (Carbolsäure, Rosolsäure, Essigsäure u. s. w.); c) stickstoffhaltiger Körper (Anilin, Pyridin, Picolin u. s. w.). Gleichzeitig entstehen Gase, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, ölbildendes Gas, freies Wasserstoffgas u. s. w., und es bleibt ein Theil Kohlenstoff mit den aschegebenden Bestandtheilen zurück. Die Zusammensetzung dieser Gase hängt hauptsächlich davon ab, ob, nachdem Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbunden, weniger oder mehr Wasserstoff übrig bleibt. Im ersteren Falle entsteht hauptsächlich Kohlensäure und Kohlenoxydgas (Holz, Torf, jüngere Braunkohle), in letzterem Kohlenwasserstoffgas (ältere Braunkohle, Steinkohle).

Kohleausbringen.

Das Ausbringen an Kohle hängt wesentlich davon ab, ob man das Brennmaterial rasch zur starken Rothgluth erhitzt oder die Temperatur allmählich steigert. In ersterem Falle erhält man weniger Kohle und an Kohlenwasserstoff reichere, mit hellerer Flamme brennende Gase, als in letzterem, indem das hygroskopische Wasser zur Vergasung von Kohlenstoff mit beiträgt, während bei langsamem Erhitzen das Wasser bereits entwichen ist, wenn die Zersetzung beginnt. Zur Erzielung vergleichbarer Resultate zwischen verschiedenen Brennmaterialien muss deshalb die Verkohlung unter gleichen Verhältnissen ausgeführt werden und es empfiehlt sich, jedesmal zwei Versuche zu machen, den einen bei allmählich, den andern bei rasch steigender Temperatur. Das Ausbringen im Grossen ist meist geringer, als dasjenige im Kleinen, und beträgt durchschnittlich bei Holzkohlen aus Meilern 21—22 Proc. dem Gewichte und 55 Proc. dem Vol. nach bei Nadelhölzern und 48 bei Laubhölzern, in Oefen resp. 25—27 und 60—65 Proc.; bei sauerstoffreicheren jüngeren Steinkohlen bis 60 Proc., bei halbmageren 78 bis 83 Proc., bei anthracitischen 84—87 Proc. und bei wirklichen Anthraciten 88—93 Proc. dem Gewichte nach.

Zusammensetzung der Kohle.

Die zum Verkohlen angewandte Temperatur übt auch einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Kohle aus, indem mit abnehmender Temperatur der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt zunimmt. Selbst bei höchster Temperatur dargestellte Kohle enthält noch geringe Mengen dieser Elemente. Ausserdem enthält die Kohle stets Asche, deren Gehalt abgezogen werden muss.

---

1) Muck, Steinkohlenchemie 1881, S. 13, 21.

Je nachdem nun die Kohle allein oder auch die übrigen Destillationsproducte bei der Verkohlung bestimmt werden sollen, weicht das Probirverfahren etwas ab.

Kohlengehalt.

A. Bestimmung der Kohlenausbeute. Dieselbe kann in unverkohlten und verkohlten Brennstoffen geschehen.

Rohe Brennstoffe.

1) Bestimmung der Kohlenausbeute aus rohen, unverkohlten Brennmaterialien. 1—2 Probircentner (5—10 g) Probirgut (Holz in Spänchen zerschnitten, spröde Brennstoffe als Pulver oder kleine Stücke) werden in einer bedeckten Bleitute (Fig. 34, S. 96), allmählich bis zur sehr starken Rothgluth in einem Muffelofen (S. 50) erhitzt und diese Temperatur etwa 1/2 Stunde erhalten, bis die Probe nicht mehr flammt. Nach dem Erkalten bei Luftabschluss wird die hygroskopische Kohle rasch gewogen. Nach dem Aussehen des Rückstandes, ob derselbe beim Glühen zusammengebacken, aufgebläht oder sandig geblieben ist, lassen sich, z. B. bei Steinkohlen, nützliche Schlüsse auf die Anwendbarkeit des Brennstoffes machen. Genauere Resultate namentlich auch hinsichtlich der Backfähigkeit der Cokes erhält man, wenn man das Glühen in einem tarirten bedeckten Platintiegel[1]) (bei schwefelkieshaltigen Brennstoffen in einem Porzellantiegel) vornimmt.

Nach Muck[2]) wird die Cokesausbeute bei dieser Tiegelprobe beeinflusst durch die Dimensionen und sonstige Beschaffenheit der Tiegel, die Art der Erhitzung und die angewandte Kohlenmenge, und empfiehlt sich in dieser Beziehung nachstehendes Verfahren: Nur 1 g Probirgut, bei Backkohlen noch weniger, wird in einem Tiegel von mehr als 30 mm Höhe bei stark blähenden Kohlen, gewöhnlich von 40 mm Höhe und 24 mm Bodendurchmesser, auf einem dünnen Platindrahtdreiecke bei einer 18 cm hohen Flamme und 3 cm Abstand des Tiegelbodens von der Brennermündung bis zum fast völligen Verschwinden jeglicher Flamme zwischen Deckel- und Tiegelrand erhitzt. Zur Beurtheilung des mitunter wichtigen Aufblähungsgrades empfiehlt sich eine Vercokung bei minderer Temperatur. Die Betriebs- und Tiegelvercokungsresultate differiren bei Steinkohlen nicht selten um 10 Proc. und mehr zu Gunsten des letzteren Verfahrens, je nachdem ältere oder neuere Vercokungsöfen angewandt werden, während aber auch Annäherungsresultate von 2—1 Proc. vorliegen. Um constante Zahlen zu erhalten, muss zur vollständigen Entgasung die Erhitzung hinreichend stark geschehen.

Einfluss des Aschengehaltes.

Einen wesentlichen Einfluss auf das Cokesausbringen aus Steinkohlen übt der Aschengehalt, indem bei einem höheren Gehalte daran nicht allein weniger, sondern auch andere und kohlenstoffärmere Destillationsproducte entweichen, als beim Vercoken derselben aschenärmeren Kohle, indem vielleicht das aus den Schiefern entweichende Wasser die Vergasung von Kohlenstoff begünstigt. Bei über 10 Proc. Aschengehalt lässt sich der Charakter einer Kohle nach dem Cokesausbringen oft nicht mehr sicher bestimmen, weil der Aschengehalt häufig durch

---

1) Civilingen. 1876, S. 218 (Merz). Fresen. Ztschr. 1869, 133 (Hinrichs). Preuss. Ztschr. 1875, S. 137 (Schondorff). B. u. h. Ztg. 1876, S. 287. 2) Muck, chem. Aphorismen über Steinkohlen, Bochum 1873. Ders., chem. Beiträge zur Kenntniss der Steinkohlen, Bonn 1876. Ders., Grundzüge und Ziele der Steinkohlen-Chemie. Bonn 1881, S. 8.

wasserhaltige Thonsilicate bedingt ist, welche ihr Wasser erst beim Glühen abgeben und unter Vermehrung der Menge flüchtiger Bestandtheile. Wegen der stark hygroskopischen Eigenschaft getrockneter Kohle und ihrer Veränderung beim Trocknen (S. 568) vercokt man besser die lufttrockene Kohle und bestimmt die Feuchtigkeit besonders.

Um den wirklichen Kohlengehalt zu finden, muss der Aschengehalt (S. 573) des verkohlten Rückstandes in Abzug gebracht werden. Das Resultat fällt um so genauer aus, je mehr die Zusammensetzung der erdigen Bestandtheile in der Kohle mit der in der Asche übereinstimmt; z. B. bei Holz. Bei Torf dagegen, welcher Gyps enthält, verwandelt sich letzterer beim Verkohlen in Schwefelcalcium, welches aber beim Verbrennen des Kohlenstoffes zur Ermittelung des Aschengehaltes wieder in schwefelsauren Kalk übergeht. Einen ähnlichen unvermeidlichen Fehler geben Schwefelkies enthaltende Steinkohlen, deren Glührückstand metallisches Eisen, Eisenoxydul, Einfachschwefeleisen oder Schwefelcalcium enthält, während in der durch Verbrennen des Rückstandes erhaltenen Asche sich hauptsächlich nur Eisenoxyd und schwefelsaurer Kalk vorfinden. Dieser Fehler lässt sich dadurch annähernd ausgleichen, dass man auf Grund der Aschenanalyse die vom Eisen und Schwefel während der Einäscherung aufgenommenen Sauerstoffmengen zu bestimmen sucht.

Steinkohlen-Classification.

Hilt[1]) und Gruner[2]) haben, was indess nach Schondorff[3]) den thatsächlichen Verhältnissen nicht immer entspricht, die Steinkohlen nach der Cokesausbeute wie folgt classificiren wollen:

Nach Hilt:

a. Gasreiche Sandkohlen	52.6—55.5	Proc.	Cokes,
b. „ (junge) Sinterkohlen	55.5—60.0	„	„
c. Backende Gaskohlen	60.0—66.6	„	„
d. Backkohlen	66.6—84.6	„	„
e. Gasarme (alte) Sinterkohlen	84.6—90.0	„	„
f. Magere anthracitische Kohlen	über 90	„	„

Nach Gruner:

a. Trockene Kohle mit langer Flamme	50—60	Proc.	Cokes,	pulverförmig oder gefrittet.
b. Fette Kohle mit langer Flamme (Gaskohle)	60—68	„	„	geschmolzen, stark zerklüftet.
c. Eigentliche fette Kohle (Schmiedekohle)	68—74	„	„	geschmolzen, mittelmässig compact.
d. Fette Kohle m. kurzer Flamme (Cokeskohle)	74—82	„	„	geschmolzen, sehr compact, wenig zerklüftet.
e. Magere anthracitische Kohle	82—90	„	„	gefrittet od. Pulver.

Die Cokesausbeute gut backender westphälischer Kohle liegt zwischen 70—87 Proc., bei Flamm- und Gaskohlen wenig über 70 Proc. und darunter (bis 56 Proc.) und bei Sinter- und Sandkohlen zwischen 87 bis 93 Proc. und darüber.

Verkohlte Brennstoffe.

2) Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in verkohlten Brennstoffen. 1 Probirctr. (5 g) gepulverte Kohle oder Cokes wird bei langsam steigender Temperatur getrocknet (S. 568) und im völlig trocke-

---

1) B. u. h. Ztg. 1873, S. 185, 396; 1877, S. 19. 2) Dingl. 208, 424; 213, 70, 242, 430; 219, 178. B. u. h. Ztg. 1874, S. 96. 3) Preuss. Ztschr. 23, 135.

nen Zustande im Platintiegel in vorhin angegebener Weise (S. 570) ausgeglüht. Bei nicht vorheriger Austrocknung und etwas schnell gesteigerter Temperatur wirkt das hygroskopische Wasser theilweise auf den Kohlenstoff ein und erhöht den Verlust (S. 569).

Ursache. B. Backfähigkeit[1]) der Steinkohlen. Die Backfähigkeit der Kohlen nimmt häufig mit dem Gehalte an freiem Wasserstoffe zu; es können jedoch auch daran ärmere Kohlen backen und hat man alsdann den Grund davon in der verschiedenen näheren Zusammensetzung der einzelnen Bestandtheile zu suchen. Auch der Wasser- und Aschengehalt, sowie die Art der Erhitzung u. a. sind von Einfluss. Nach Veriot und Appolt können Steinkohlen mager sein durch Ueberschuss an Kohlenstoff (Anthracit), durch Ueberschuss an Sauerstoff (Sandkohlen) und durch Ueberschuss an erdigen Bestandtheilen.

Bestimmung. Zur Bestimmung der Backfähigkeit mengt Richters 1 g der feingepulverten Kohle mit 0.1, 0.2, 0.3 u. s. w., d. h. mit soviel mal 0.1 g feinem Quarzsande, bis der nach dem Glühen der Kohle im bedeckten Porzellantiegel zurückbleibende Cokeskuchen bei vorsichtigem Auflegen von einem 0.5 kg-Gewichtsstück eben zerdrückt wird. Geschah dieses z. B. bei Zusatz von 0.4 g Quarzsand, so ist die Backfähigkeit = 4.

Einfacher lässt sich nach Schondorff der unter gleichen Umständen aus feingesiebter Kohle durch Glühen im Platintiegel erhaltene Cokeskuchen nach seinen äusseren Eigenschaften wie folgt classificiren:

<table>
<tr><td rowspan="3">1) Rauh, feinsandig</td><td rowspan="3">schwarz</td><td>a) überall oder doch bis nahe zum Rande locker (Sandkohle)</td><td rowspan="3">zu Flammofen-, Dampfkessel-Feuerung und Hausbrand.</td></tr>
<tr><td>b) fest gesintert, nur in der Mitte locker (gesinterte Sandkohle)</td></tr>
<tr><td>c) überall fest gesintert (Sinterkohle)</td></tr>
</table>

2) Grau und fest, knospenartig aufbrechend (backende Sinterkohle, am besten zur Vercokung).

3) Glatt, metallglänzend und fest (Backkohle, zur Vercokung, Vergasung und Schmiedefeuerung).

Aufblähungsgrad. Es ist von praktischer Bedeutung, den Aufblähungsgrad einer Kohle zu kennen, um danach zur Erzielung einer gewissen Cokesqualität die passenden Oefen und Temperaturen wählen zu können. Je stärkere Aufblähungen die Kohle bei der Tiegelprobe zeigt, um so stärkere Erhitzung ist neben stärkerer Chargirung im Grossen im Allgemeinen erforderlich. Der Grad der Aufblähung pflegt mit dem Cokesausbringen gleichen Schritt zu halten, namentlich bei einem Ausbringen von über 80 Proc., indem bei einem niedrigen Ausbringen selten bei der Tiegelprobe voluminöse Cokes entstehen. Die Beurtheilung des Aufblähungsgrades ist bei raschem und scharfem Erhitzen weniger sicher zu beobachten, als bei schwachem Erhitzen. Bei starkem Erhitzen können zwei

1) Dingl. 195, 71 (Richters). Preuss. Ztschr. 23, 135. B. u. h. Ztg. 1876, S. 287 (Schondorff). Ebend. 1870, S. 209 (Veriot und Appolt). Verhalten der Kohlen in der Hitze in Dingl. 211, 357. Muck, Steinkohlen-Chemie 1879, S. 10, 23, 28.

verschiedene Kohlen Cokeskuchen von gleicher Höhe geben, bei schwachem Erhitzen dagegen solche von verschiedener Höhe.

Flüchtige Bestandtheile.

C. Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile.[1]) Dieselben ergeben sich entweder aus der Differenz, wenn man den beim Verkohlen erhaltenen Rückstand von der angewandten Menge Probirgut, sowie den Wassergehalt in Abzug bringt, oder man bestimmt sie direct durch möglichst schnelles Erhitzen von etwa 5 g Substanz in einer Retorte von strengflüssigem Glase bis zur Kirschrothgluth, Condensiren der flüssigen Producte (Theer und Wasser) in einer kühl gehaltenen tarirten Vorlage und Einleiten der gasförmigen Producte unter Quecksilber in eine graduirte Glasröhre. Durch Schütteln des Gases mit Barytwasser und essigsaurem Bleioxyd lässt sich eine Reinigung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas erzielen und der wieder gemessene Rückstand giebt den Gehalt an brennbaren Gasen (Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas). Zur Bestimmung der in Kohlen u. s. w. eingeschlossenen Gase[2]) haben Meyer[3]), Parry[4]) und Thomas[5]) Methoden angegeben.

Um die Menge der nicht brennbaren und brennbaren Gase annähernd zu bestimmen, empfiehlt v. Tunner[6]), das pulverisirte Brennmaterial in einem tarirten Thontiegel mit einer Oeffnung im gut passenden Deckel langsam und gleichmässig in der Nähe einer Kohlengluth zu erhitzen, um die Feuchtigkeit auszutreiben. Dann erhitzt man stärker, ohne aber Glühhitze zu erreichen, und untersucht die entweichenden Gase öfters mit einem brennenden Holzspane auf ihre Brennbarkeit. Sobald sie entzündlich sind, nimmt man den Tiegel vom Feuer, lässt erkalten und wägt schnell den Tiegel, wo dann der Gewichtsverlust die Menge der unbrennbaren, hauptsächlich aus Wasserdampf bestehenden Gase repräsentirt. Hierauf erhitzt man den Tiegel allmählich bis zur Rothglühhitze und unterhält diese so lange, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Wägt man alsdann den erkalteten Tiegel wieder, so stellt der neue Gewichtsverlust die Menge brennbarer Gase dar.

Aschengehalt.

256. Bestimmung des Aschengehaltes.[7]) Es ist zweckmässiger, rohe Brennmaterialien vor der Einäscherung zu verkohlen, weil beim directen Verbrennen leicht Verluste durch Bildung von Flugasche entstehen oder dieselben sich stark aufblähen. Die Beschaffenheit der Asche (Farbe, Frittung, Schmelzung, letztere wohl mittelst des Löthrohres untersucht, u. s. w.) kann Schlüsse auf die Verwendbarkeit des Brennstoffes zu einem vorliegenden Zwecke oder die Auswahl einer passenden Verbrennungsvorrichtung gestatten. Ueber ihre chemische Einwirkung auf damit in Berührung kommende Schmelzmaterialien und Producte (z. B. ein Phosphorgehalt des Torfes, ein Schwefelgehalt von Braun- und Steinkohlen) kann nur eine chemische Analyse Aufschluss geben.

Je nachdem man leichter oder schwerer verbrennliche Brennstoffe

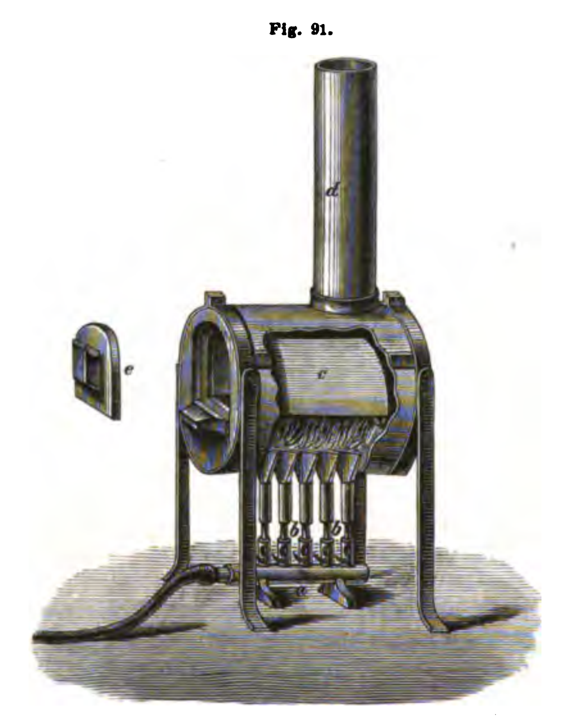
---

1) Marsilly, über die Gase bei der Verkohlung von Steinkohlen, Torf u. s. w. in den Ann. d. min., livr. 3 de 1865, p. 290. 2) B. u. h. Ztg. 1871, S. 355. 3) Dingl. 201, 461; 204, 462; 206, 496. 4) Ebend. 204, 470. 5) Chem. News 1877, S. 249. Muck, Steinkohlenchemie 1881, S. 54. 6) v. Tunner, Stabeisen- und Stahlbereitung, 1858, I, 38. 7) Muck, Steinkohlenchemie 1881, S. 62.

hat und nur eine Probe oder gleichzeitig mehrere ausführen will, wendet man als Wärmequelle an:

1) Einen Muffelofen, am besten einen Gasmuffelofen (S. 60), in welchem man das pulverförmige Probirgut in einer flachen Platinschale oder einem glatten thönernen Röstscherben[1]) dem Luftzutritte bis zum Verschwinden aller schwarzen Theile aussetzt. Wegen minderen Zuges in der Muffel verdient der Gasofen den Vorzug.

Fig. 91.



Von unten zu heizende Gasöfen (Fig. 91, Wiesnegg's Ofen[2]); auch S. 61) lassen sich rascher in die erforderliche Temperatur bringen, als solche, denen das Gas an der Hinterseite zugeführt wird (Fig. 18, S. 61).

a gemeinschaftliches Gaszuführungsrohr für 5 Brenner *b*, deren Hülsen zur Regulirung der Luftzuführung sich an Stiften drehen lassen. *c* Muffel, 150 cm lang, 100 mm breit und 65 mm hoch. *d* Esse, 50 cm hoch. *e* Vorsetzer.

Zwei auf einander folgende Wägungen müssen dasselbe Gewicht ergeben. Schwer verbrennliche Substanzen (Anthracit, Cokes), für welche ein Muffelofen immer vorzuziehen, rührt man wohl nach dem Herausnehmen aus der Muffel öfters mit einem Platindrahte um.

Steht kein Muffelofen zu Gebote, so erhitzt man schwer verbrennliche Substanzen (z. B. Cokespulver) in einem Schiffchen im Verbrennungsrohre (Fig. 26, S. 81) unter Zuführung von Sauerstoff. Auch kann man die in einem Tiegel befindliche Substanz in einen zweiten Tiegel stellen, auf dessen Boden sich Braunstein befindet. Beim Erhitzen desselben entsteht eine Sauerstoffatmosphäre.

2) Einen Brenner, über welchem die Probe eines leichter zu veraschenden Brennstoffes in einem schräg gestellten Platintiegel mit angelegtem Deckel erhitzt wird. Zweckmässiger ist es nach Löwe[3]), zur Beschleunigung der Verbrennung durch Abhaltung der Verbrennungsproducte von der Tiegelmündung den Platintiegel bis zu $^3/_4$ in die Oeffnung eines Thondeckels zu stellen, wo dann die Luft frei zutreten

1) Die Firma Wischeropp in Berlin, Friedrichsstr. 130, liefert solche Scherben von 64, 77, 102 und 127 mm Durchm. 2) Ein solcher Ofen kostet bei Gebr. Muencke in Berlin ℳ 45. 50. Sehr zweckmässig construirte Gasöfen zur Veraschung liefert Issem in Berlin, Schwedenstr. 19 (Gesundbrunnen). 3) Fresen. Ztschr. 20, 223.

kann. 4 g Cokes lassen sich auf diese Weise in $1^1/_2$—2 St. veraschen. Man rührt öfters mit einem Platindrahte um, befeuchtet auch zur Beschleunigung des Processes das anfangs gelinde, dann stärker erhitzte Brennmaterial, namentlich Kohle, wiederholt mit Alkohol und brennt diesen ab.

Vorsichtsmaassregeln.

Nach Muck[1]) wird in Westfalen bei Abschlüssen von Kohlenverkäufen ein Minimalgehalt von Asche ausbedungen, dessen ganz geringe Ueberschreitung oft zu unangenehmen Differenzen führt, weshalb es bei der Aschenbestimmung u. a. der folgenden Vorsichtsmaassregeln bedarf: Die Durchschnittsprobe, deren Entnehmen mit der Grösse des Haufens immer schwieriger wird, wird möglichst fein gepulvert und anfangs längere Zeit im bedeckten Tiegel gelinde erhitzt, um einen Verlust durch Spritzen oder Gasbildung durch Wasser zu vermeiden, und zwar ist es einerlei, ob das Erhitzen in hohen oder flachen Porzellan- oder Platingefässen, in der Muffel oder über einem Gas- oder Spiritusbrenner geschieht, nur muss bei Anwendung von Platingefässen die Vorsicht beobachtet werden, dass man berusste oder berusst gewesene Stellen nicht abwischt, ohne das Gewicht des Gefässes nach der Wägung mit der Asche genau zu controliren, weil an den Stellen, wo sich durch Dissociation von Kohlenwasserstoffen Russ abgeschieden hat, eine Disgregation des Platins unter Abscheidung eines aus leicht abzureibendem, schwarzgrauem, feinpulverigem Platin bestehenden Beschlages eintritt. Zur Erkennung noch uneingeäscherter Theile befeuchtet man die Probe mit Alkohol und rührt mit einem Platindrahte um, wobei sich schwarze kohlige Theile zu erkennen geben, welche nach dem Abbrennen des Alkohols durch weiteres Glühen zerstört werden. Ein Trocknen der Kohle bei 100° ist nicht nöthig, weil lufttrockene Kohlen meist unter 1 Proc., selten über 2 Proc. Feuchtigkeit besitzen.

Durch die Veränderung der unorganischen Beimengungen (S. 571) können beim Einäschern der Kohlen Differenzen im Aschengehalte entstehen, z. B. bei Vorhandensein von Kalk und viel Schwefelkies, indem ersterer dann Aetzkalk und Sulfat giebt. Das entstehende Eisenoxyd ist leichter, als Schwefelkies, doch wird dieser Fehler durch die Sulfatbildung theilweise wieder ausgeglichen, so dass selten Differenzen bis zu $^1/_4$ Proc. entstehen. Nach Muck können grössere Differenzen nur vorkommen, wenn eine Kohle sehr viel Schwefel und wenig Kalk enthält, weil dann veränderliche Mengen des Schwefels verflüchtigt werden, während viel Kalk den Schwefel mehr oder weniger als schweflige Säure oder Schwefelsäure bindet. Bei einer feingepulverten und gutgemischten Durchschnittsprobe stimmen bei sorgfältiger Arbeit die Proben auf 0.1 bis 0.2 Proc. überein; grössere Differenzen liegen in fehlerhafter Bestimmung oder Ungleichartigkeit, resp. Verschiedenheit der Proben, wenn der eben erwähnte Fall nicht vorliegt. Die Vereinbarung eines bestimmten Trockenheitsgrades ist bei Lieferungsverträgen nur erforderlich, wenn die Grenzen sehr eng gezogen sind oder gar kein Spielraum gelassen ist, oder jedes Achtelprocent Asche auf und ab bestimmend auf den Preis wirkt. Bei einem Aschengehalte von etwa 5 Proc. in

1) Muck, über Steinkohlenasche hinsichtlich deren Bestimmung und der sich daraus ergebenden Differenzen. Bochum 1878. Ferner Fresen. Ztschr. 19, 131, 432, 434; 20, 178.

der trockenen Kohle erniedrigt sich derselbe nur um 0.1—0.26 Proc., wenn dieselbe Kohle 2—5 Proc. Feuchtigkeit enthält.

Beispiele.

Es beträgt der Aschengehalt von Holz 0.15—2, durchschnittlich 1 Proc. (mit bis 70 Proc. kohlensaurem Kalk und bis 20 Proc. kohlensaurem Alkali); Holzkohle 3—4 Proc.; Torf 0.5—50, durchschnittlich 6—12 Proc. (mit bis 35 Proc. thonigem Sande, bis 40 Proc. magnesiahaltigem Gyps, bis 30 Proc. Eisenoxyd, bis 3 Proc. Alkalien, ferner Phosphorsäure und Chlor); Braunkohle bis 50, durchschnittlich 5 bis 15 Proc. (Thon, Eisenoxyd, Kalk, Schwefelsäure, untergeordnet Magnesia, Alkalien, Chlor, reich an Schwefel als Gyps und Schwefelkies, arm an Phosphor); Steinkohle 0.5—20 Proc., durchschnittlich bei besten Kohlen 4—7, bei mittleren 8—14 und bei schlechteren über 14 Proc., meist Bisilicat von Thonerde und Kalkerde (1—20), 1—75 Proc. Eisenoxyd, 0—3 Proc. Alkalien, 0.5—2 Proc. Schwefel; Cokes 1—30, bei guten Cokes bis 10 Proc., Phosphorgehalt 0.0025—0.05 Proc.

Arten der Wärmeeffecte.

257. Bestimmung des Wärmeeffectes. Man unterscheidet einen absoluten (Brennkraft), specifischen (Brennkraft) und pyrometrischen Wärmeeffect (Heizkraft). Unter ersterem versteht man die auf eine Einheit (Kohlenstoff) bezogenen relativen Wärmemengen, welche ein bestimmtes Gewicht verschiedener Brennmaterialien beim vollständigen Verbrennen entwickeln kann. Beim specifischen Wärmeeffecte bezieht man dieses Verhältniss auf das Volum, während unter pyrometrischem Wärmeeffecte der Temperaturgrad begriffen wird, welchen ein Brennstoff bei der vollständigen Verbrennung hervorzubringen vermag. Der pyrometrische Wärmeeffect nimmt mit dem Kohlenstoffgehalte des Brennmateriales und der Kürze der Verbrennungszeit zu und ist auf letztere also die physikalische Beschaffenheit des Brennstoffes, seine grössere oder geringere Dichtigkeit und die damit zusammenhängende Entzündlichkeit von Einfluss. Auf den absoluten und specifischen Wärmeeffect influirt die Dauer der Verbrennung gar nicht, wohl aber die chemische Zusammensetzung des Brennstoffes.

Während die Verbrennungstemperatur, welche mit einem Brennstoffe zu erreichen, von verschiedenen Nebenumständen abhängt und somit ihre Ermittelung schwierig zu übereinstimmenden Resultaten führt, so kann die Bestimmung des absoluten und specifischen Wärmeeffectes der Technik Nutzen gewähren, indem der Werth eines für einen vorliegenden Zweck erforderlichen Brennmateriales von dessen Preise und der nöthigen Menge und letztere wieder vom absoluten oder specifischen Wärmeeffecte abhängt.

A. Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes (Brennkraft).[1]

Verschiedene Methoden.

Folgende ältere und neuere Methoden[2] zur Bestimmung des absoluten Wärmeeffectes eines Brennmateriales sind in Anwendung gekommen:

---

1) Fischer, chem. Technol. d. Brennstoffe, 1880, S. 129. Kerl, Grundr. d. allg. Hüttenkunde 1879, S. 76. Knapp, chem. Technol., 1865, I, 298. Muck, Steinkohlenchemie, 1881, S. 139. 2) Kerl, met. Hüttenkunde, I, 212.

1) Methode von Rumford[1]), Peclet u. A. Bestimmung der Wassermenge von 0° C., welche 1 Gewichtstheil Brennmaterial bis zu 100° C. zu erhitzen vermag, oder der Wassermenge, welche 1 Gewichtstheil Brennstoff um 1° C. erwärmt. Man nennt die auf letztere Weise erhaltenen Verhältnisszahlen Calorien oder Wärmeeinheiten. Nach älteren Angaben erhitzt

1 Thl.	Wasser um 1° C.	C = 1.
Wasserstoff	23600	3.03
Kohlenstoff	7800	1.00
Holzkohle	7500	0.96
Steinkohle	6000	0.77
Torf	2500—3000	0.33—0.38
Getrocknetes Holz	3600	0.46
Lufttrockenes Holz	2700	0.34.

Danach ist der absolute Wärmeeffect des Wasserstoffes 3mal so gross, als der des Kohlenstoffes. Vergleicht man nun die Sauerstoffmengen, welche Wasserstoff und Kohlenstoff zu ihrer vollständigen Verbrennung zu Wasser und Kohlensäure bedürfen, nämlich 1 Thl. davon resp. 8 und $2^2/_3$ Thle. = 3 : 1, so stehen die von Wasserstoff und Kohlenstoff zur Verbrennung aufgenommenen Sauerstoffmengen in demselben Verhältnisse, wie die von Rumford bestimmten absoluten Wärmeeffecte (Welter'sches Gesetz). Man braucht danach zur Ermittelung der absoluten Wärmeeffecte nur die Sauerstoffmengen zu ermitteln, welche gleiche Gewichtsmengen verschiedener Brennstoffe zur Verbrennung bedürfen. Neuerdings haben Favre, Silbermann, Despretz, Dulong, Grassi, Andrews u. A. dieses Verhältniss zu 34462 : 8080 = 4.3 : 1 gefunden, womit das Welter'sche Gesetz hinfällig geworden.

2) Methode von Dalton, Laplace, Lavoisier, Miller und Bunsen. Bestimmung der Eismenge, welche durch ein bestimmtes Gewichtsquantum Brennstoff in einem Calorimeter[2]) zum Schmelzen gebracht wird, oder der Wassermenge, welche durch in einem solchen Apparate verbranntes Brennmaterial um 1° C. erwärmt wird (Crawford, Grassi, Ure, Favre und Silbermann u. A.).

3) Methode von Marcus Bull, Stöckhardt u. A.[3]) Verbrennen einer gewissen Menge verschiedener Brennmaterialien, z. B. 6 Pfd., in einem gut ziehenden eisernen Stubenofen unter möglichst gleichen Verhältnissen und Beobachtung der Temperatur des Zimmers von $^1/_4$ zu $^1/_4$ Stunde während 4 Stunden an verschiedenen Thermometern, wo dann der absolute Wärmeeffect durch die Summe der erhaltenen Grade ausgedrückt wird. Nach Knapp fand man bei solchen Zimmerheizversuchen, dass — bei einer äusseren Temperatur von 6.8° bis 6.2°, bei 15—19° C. mittlerer Temperatur der Luft in gleichem Abstande von Decke und Boden des Zimmers und 78—100° C. Temperatur des in den Schornstein entweichenden Rauches — 100 Pfd. lufttrockenes Buchenscheitholz im Effect = 48 Pfd. Stücksteinkohlen = 40—60 Pfd. gemischtem Gries mit $^1/_{17}$ Wasser angemacht = 44 Pfd.

1) Rumford, über die Wärme. Berlin 1805. Erdm. J. f. ökon. Chem. II, 339. 2) Post, chem.-techn. Analyse, 1, 33. 3) Programm der Gewerbeschule zu Chemnitz 1839, S. 29. Ann. de chim. et physiq. Juillet 1835, p. 225.

fettem Gries mit $^1/_{17}$ Wasser = 37 Pfd. ordinairem Gries mit $^1/_{17}$ Wasser und $^1/_5$ Lehm = 38 Pfd. Gries mit $^1/_5$ Wasser und $^1/_5$ Lehm. — In einem Zimmer von $18^1/_2$ Fuss Länge, 11 Fuss Breite und 11 Fuss 2 Zoll Höhe mit 2272 Cbfss. Rauminhalt wurden stündlich 1.42 Pfd. Steinkohlen mit 13 Proc. Asche verbrannt, wobei die mittlere Zimmertemperatur 15.4° R. und die Temperatur der Aussenluft 0.94° R. betrug.

4) Methode der Wasserverdampfung.[1]) Dieses Verfahren ist für die Praxis von grosser Bedeutung, indem dasselbe bei richtiger Ausführung den Heizeffect angiebt, welcher in jedem Falle praktisch erreichbar ist, wenn die aus der Unvollkommenheit der praktischen Verbrennung sich ergebenden Verluste ausgeschieden werden, wodurch eine sichere Grundlage für die Vergleichung verschiedener Brennstoffe erhalten wird. Während bei den älteren Untersuchungen von Karmarsch, Johnson, de la Beche und Playfair, Brix, Hartig u. A. nicht allen influirenden Factoren, namentlich nicht der Temperatur und Zusammensetzung der Rauchgase Rechnung getragen ist, so hat Scheurer-Kestner das Verdienst, zuerst gezeigt zu haben, wie die einzelnen Wärmeverluste bei Dampfkesselfeuerungen bestimmt werden können. Die rationellsten Beobachtungen unter Berücksichtigung aller einschlagenden Verhältnisse sind neuerdings von Bunte[2]) in der baierischen Versuchsstation in München angestellt, welcher sich zur Aufgabe gemacht hat, die Heizverluste genau in ihren einzelnen Stadien zu untersuchen, somit zu bestimmen, wieviel Wärmeeinheiten in Rauchgasen, durch den Herd u. s. w. verloren gehen, wieviel theoretisch und praktisch nutzbar gemacht werden können und welche Luftmengen am zweckmässigsten zuzuführen. Neben der Verdampfungskraft verschiedener Kohlen sind ermittelt: deren Zusammensetzung, Resultate der Vercokung, der Schwefelgehalt, die Wärmevertheilung, der Kohlensäuregehalt und die Temperatur der Rauchgase u. s. w. Nach diesen Versuchen verdampften z. B. 1 kg westfälische Kohlen 7.030 (Zeche Alstaden) bis 8.555 kg Wasser (Zeche Shamrock), Piesberger Kohlen 7.057, englische Kohlen 7.367 (Newcastle) bis 8.412, schottische Kohlen 6.945 kg Wasser. Nach Bunte's neuesten Untersuchungen ist der mittlere totale Heizwerth einiger der untersuchten Brennstoffe, in Wärmeeinheiten ausgedrückt, folgender:

a) Ruhrkohlen: Bonifaciuszeche Locomotivkohle 8042, Gasflammkohle 7612.

b) Saarkohlen: St. Ingbert, 1., 2. und 3. Qual. resp. 7704, 7265 und 7065; Mittelbexbach Flötz Nr. 3, 6, 9 und 10, resp. 7113, 7188, 7210, 7155; Heinitz-Dechen I 7446, Reden-Merchweiler 7031, König

---

1) Fischer, Brennstoffe, S. 130. Muck, Steinkohlenchemie, 1881, S. 145. Mittheil. des Hannov. Gew.-Ver. 1835, S. 311 (Karmarsch). Liebig's Jahresber. 1850, S. 688. Bgwfd. 10, 424 (Johnson). Polyt. Centr. 1849, S. 233. Dingl. 110, 212, 263; 114, 345 (Playfair). Brix, Untersuchungen über die Heizkraft der wichtigeren Brennstoffe des preuss. Staates. Berlin 1853. Mittheil. des Hannov. Gew.-Ver. 1853, S. 201 (Brix). B. u. h. Ztg. 1854, S. 5. Berggeist 1859. Nr. 15. Hartig, Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens. Leipzig 1860. Jincinsky in Oest. Ztschr. 1880, Nr. 37, und B. u. h. Ztg. 1880, S. 431. Scheurer-Kestner in Dingl. 196, 22; 200, 459; 202, 312. Vergleichende Versuche über die Heizkraft u. s. w. verschiedener Steinkohlen, ausgeführt auf der kaiserlichen Werft in Wilhelmshafen. Berlin 1878.
2) Bunte, über Heizversuche im baier. Industr.- u. Gew.-Bl. 1879, Hft. 2; 1881, Hft. 1 (auch im Sep.-Abdr. erschienen bei C. Wolf & Sohn in München). Sitzungsber. d. Ver. f. Gewerbfl. in Berlin v. 13. Juni 1881 (Kirchner).

7286; Ziehwald 6728, Dudweiler 7801, Luisenthal 6678; Griesborn 6075, Friedrichsthal 7047.

c) Böhmische Kohlen: Thurn und Taxis-Gruben Littitz, Stück- und Förderkohle resp. 6832 und 6669; Miröschauer Stück- und Würfelkohle resp. 6359 und 6049.

d) Sächsische Kohle: Bürgergewerkschaft 6328.

e) Schlesische Kohlen: Louisengr. Schuckmann- und Heinitzflötz resp. 6728 und 7106; Königsgr. Gerhard- und Sattelflötz resp. 6888 und 7042.

f) Oberbaierische Kohlen: von Peissenberg 1. Reihe 5408—5014, 2. Reihe 5467—4490.

g) Cokes aus Saarkohle: Heinitz 7263.

h) Böhmische Braunkohle: Bilin 4334.

i) Torf 3774.

5) Analyse des Brennmateriales und Berechnung der demselben zur vollständigen Verbrennung zuzuführenden Sauerstoffmenge[1]), wobei man den im Brennstoffe vorhandenen Sauerstoffgehalt an Wasserstoff bereits zu Wasser gebunden annimmt und nur den Kohlenstoff und freien Wasserstoff als activ betrachtet. Brenn- und Heizwerth hängen aber von der Elementarzusammensetzung nicht in der Weise ab, um daraus mit nur annähernder Richtigkeit berechnet werden zu können, sondern von der in der Natur der Kohle begründeten Combination der Elemente. Kohlen von gleicher Elementarzusammensetzung geben eben wegen der Verschiedenheit der molekularen Zusammensetzung oft ganz verschiedene Heizeffecte.

Berthier's Verfahren.

6) Methode von Berthier.[2]) Für dokimastische Zwecke empfiehlt sich diese Methode wegen ihrer leichten Ausführbarkeit. Sie beruht auf dem Welter'schen Gesetze (S. 577), dass die absoluten Wärmeeffecte verschiedener Brennmaterialien in demselben Verhältnisse stehen, wie die zur vollständigen Verbrennung derselben erforderlichen Sauerstoffmengen. Man hat, wie bemerkt, bei älteren Versuchen (S. 577) zur Ermittelung der Wärmeeffecte von C und H auf verschiedenen Wegen gefunden, dass dieselben in dem Verhältniss von 1 : 3 stehen und auch die Sauerstoffmengen, welche diese beiden Stoffe nach stöchiometrischer Berechnung zur vollständigen Verbrennung bedürfen, nahezu dasselbe Verhältniss zeigen, und daraus hat sich obiges Gesetz ergeben.

Theorie.

Werth der Probe.

Neuerdings hat das Gesetz seine Gültigkeit verloren, indem nach den genauen Versuchen von Favre und Silbermann u. A. (S. 577) sich die absoluten Wärmeeffecte von C und H wie 1 : 4.2 verhalten und es fallen die nach dem Berthier'schen Verfahren ermittelten Wärmeeffecte etwas zu niedrig aus, nähern sich aber der Wahrheit um so mehr, je ärmer an freiem Wasserstoffe und je kohlenstoffreicher das Brennmaterial ist, indem auch der überschüssige Wasserstoff Blei reducirt (1 Thl. H 103.5 Thle. Pb), somit das gesammte reducirte Blei nicht auf Rechnung des Kohlenstoffes kommt, von welchem 1 Thl. nur 34.5 Thle. Blei re-

1) Scheerer's Metallurgie I, 139, 384. Berggeist 1859, Nr. 15, 16. B. u. h. Ztg. 1857, S. 382. Post, chem.-techn. Analyse 1, 26, 31. Fischer, Brennstoffe, S. 123. Muck, Steinkohlenchemie 1881, S. 139. 2) Berthier's analyt. Chem., deutsch von Kersten, I, 207. Dingl. 58, 391.

ducirt. Da der Wasserstoff in dem Brennmateriale in fester Form sich befindet, so wird etwas Hitze absorbirt, um denselben in den gasförmigen Zustand zu versetzen, welches Verhältniss bei Bestimmung des Kaufwerthes einer Kohle u. s. w. zu berücksichtigen ist. Eine andere Fehlerquelle liegt nach Jicinsky[1]) bei dieser Probe noch darin, dass auf die bei dem chemischen Processe der Oxydation erzeugte Wärme nicht Rücksicht genommen ist, indem z. B. der Wasserstoff bei seiner Verbrennung zu Wasser viel mehr nutzbare Wärme erzeugt, als der Kohlenstoff oder andere verbrennbare Körper, weshalb Calorimeter bei directer Verbrennung rationeller sind.

Um auch bei grossem Wasserstoffgehalte annähernde Resultate zu erhalten, muss man das durch die Probe gefundene Gewicht des reducirten Bleies mit einem Coefficienten multipliciren, der zwischen 1 und $^9/_8$ liegt.

v. Hauer[2]), Schwarz[3]), Stölzl[4]) u. A. haben bei richtiger Ausführung des bequemen und raschen Verfahrens von Berthier Resultate erhalten, welche in der Praxis brauchbare Vergleichungen zuliessen. Nach v. Hauer ist z. B. der Fehler etwas grösser bei gut backenden Steinkohlen mit mehr nutzbarem Wasserstoffe, dagegen verschwindend klein bei allen jüngeren Braunkohlen mit wenig freiem Wasserstoffe, in allen Fällen aber die Differenz für die Praxis von dem durch die Analyse zu erhaltenden genaueren Resultate völlig unfühlbar. Schwarz erhielt bei einem Torfe nach der Berthier'schen Probe 17.76 Blei und nach der Berechnung aus der Elementaranalyse würden 18.98 Blei erfolgen. Auch giebt die Probe allgemein gültige Werthe an, während z. B. die Brennwerthbestimmung nach der Menge des verdampften Wassers sich nur auf einen speciellen Fall bezieht.

Verfahren. Man mengt 1 g (von Graphit $^1/_2$ g) auf einer empfindlichen Wage genau abgewogenes, möglichst feinzertheiltes Brennmaterial innig mit 40—50 g sehr feiner, wohl durch Seide gesiebter, von metallischen Bleitheilen freier Bleiglätte, thut das Gemenge in eine Bleitute, bedeckt dasselbe mit noch 20—25 g Glätte, setzt die nur bis etwa zur Hälfte anzufüllende bedeckte Tute vorsichtig, so dass nicht durch Kippen Brennmaterialtheile entblösst werden, in einen vorher bis zur Rothgluth erhitzten Muffel- oder Windofen und bringt ihn möglichst rasch zum Rothglühen, wobei aus der Glätte durch die organischen Bestandtheile des Brennstoffes um so mehr metallisches Blei reducirt wird, je mehr brennbare Bestandtheile derselbe enthält. Bei Anwendung eines Windofens stellt man die Tute auf einen Untersatz, umgiebt sie allmählich bis nahe zur Mündung mit glühenden Kohlen, bedeckt, nachdem die anfangs schäumende Masse geschmolzen, den Tiegel ganz mit glühenden Kohlen und giebt noch eine etwa $^1/_4$ Stunde dauernde starke Hitze, worauf man den Tiegel herausnimmt, so dass die ganze Operation $^3/_4$ bis 1 Stunde dauert. Zu Anfang kann nämlich 5—6 Min. lang bei Zersetzung der organischen Substanz infolge der ungestümen Gasentwickelung ein lebhaftes Aufwallen der Masse stattfinden, welches wohl

---

1) Oest. Ztschr. 1860, Nr. 36. 2) Ebend. 1853, S. 34; 1856, S. 249. Jahrb. d. geol. Reichsanst. 1864, XIV, 81. 3) Polyt. Centralbl. 1861, S. 480. 4) Ebend. 1858, S. 123.

durch öfteres Abnehmen des Deckels beschwichtigt wird, wenn die Masse überzusteigen droht.

Nach dem Erkalten wird der Bleikönig vorsichtig entschlackt, anhaftende Glätte abgebürstet und die abgeschlagene Glätte auf Metallkörnchen untersucht. Spröde Bleikönige enthalten, infolge einer nicht hinreichenden Temperatur beim Schmelzen, Glätte mechanisch eingeschlossen. Die erhaltene Bleimenge ist dem jedesmal absorbirten Sauerstoffe und somit dem absoluten Wärmeeffecte proportional. Bei Vergleichung der auf diese Weise gefundenen Wärmeeffecte nimmt man gewöhnlich den Kohlenstoff als Einheit an, welcher rund die 34fache Menge Blei reducirt.

Vorsichtsmaassregeln.

Um möglichst genaue Resultate zu erzielen, müssen folgende Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden:

a) Das Brennmaterial muss in möglichst feinzertheiltem Zustande mit der sehr feingeriebenen Glätte innig vermengt werden, damit sich keine brennbaren Theile der vollständigen Oxydation entziehen. Holz zerkleinert man mit einer sehr feinen Säge, Torf durch Pulvern, Raspeln, Zerschneiden u. s. w., spröde Brennstoffe (Holzkohle, Cokes, Steinkohlen u. s. w.) durch Pulvern.

b) Da 1 Thl. Kohle das 34fache Blei reducirt, so muss zur Vermeidung grösserer Differenzen das Probirgut genau eingewogen werden, und zwar für jede Probe 2—4fach, um bei nicht ganz genau stimmenden Proben einen richtigen Durchschnitt nehmen zu können. Gut gerathene Proben stimmen gewöhnlich bis auf 1 dcg überein.

c) Manche Brennstoffe (Holz, jüngere Torfe) können sich zersetzen, bevor noch die zur Einwirkung der Bleiglätte auf die flüchtigen Producte erforderliche Temperatur erreicht ist, infolge dessen die reducirte Bleimenge zu gering ausfällt. Solche Proben flammen wohl. Holz und jüngerer Torf sind diesem Uebelstande mehr unterworfen als Steinkohle, weil sich letztere fein pulvern lässt und erst in höherer Temperatur zersetzt als erstere. Verkohlte Brennstoffe erleiden solche Verluste nicht, indem die Entwickelung flüchtiger Substanzen erst bei hoher Temperatur beginnt, in welcher das Bleioxyd völlig reactionsfähig ist.

Um das Entweichen unverbrannter Destillationsproducte thunlichst zu vermeiden, muss man Brennstoff und Glätte möglichst innig mengen und das Gemenge rasch erhitzen, damit Reduction der Glätte und Zersetzung des Brennstoffes möglichst gleichen Schritt gehen, oder ein Reductionsmittel anwenden, welches schon bei niedrigerer Temperatur wirkt als Glätte.

Als ein solches hat Forchhammer[1]) Bleioxychlorid angewandt, welches durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. Glätte und 1 Thl. Chlorblei erhalten wird. Letzteres erzeugt man dadurch, dass man 1 Thl. Glätte mit 1 Thle. Salzsäure von 1.16 spec. Gew. zur Trockne dampft oder eine Auflösung von 1 Thl. Bleizucker in 3 Thln. Wasser so lange mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, bis

1) Bgwfd. 11, 30. Dingl. 116, 115.

kein Niederschlag mehr entsteht. Das Chlorblei wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, mit Glätte in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen und die Schmelze gepulvert.

Die Ausführung der Probe mit dem 50—60fachen Oxychlorid geschieht am besten in einem Porzellantiegel, den man in einen hessischen Tiegel stellt (Thontiegel gehen leichter durch), in vorhinniger Weise. Das Schmelzen ist meist schon nach 10 Minuten beendigt, wenn Dämpfe von Chlorblei sich zeigen.

Ein Schmelzen in einem von oben angeheizten Windofen (S. 71) wirkt der Verflüchtigung unzersetzter Producte entgegen, indem die Glätte von oben herab flüssig wird.

Trotz aller Vorsichtsmaassregeln und selbst bei übereinstimmenden Bleikönigen können letztere bei Untersuchung von Holz etwas zu leicht ausfallen. Dieses ist auch der Fall infolge einer Verflüchtigung von Blei, wenn man eine zu hohe oder lange Schmelzhitze giebt.

Nach diesem Verfahren untersucht, reducirten Holz 12—15, durchschnittlich 14, Torf 8—18, irländische Sorten bis 27, Braunkohlen 14—26, Steinkohlen, und zwar Sandkohlen 21—31, Sinterkohlen 19 bis 27, Backkohlen 23—31 und Anthracit 26—33, Holzkohle 28 bis 33.7 und Cokes 22—30 Thle. Blei.

d) Die Reduction des Bleioxydes durch in den Tiegel eindringende Ofengase, welche weniger leicht in Muffel-, als in' Windöfen stattfindet, muss in letzteren dadurch thunlichst vermieden werden, dass man grössere Kohlenstücke in lockerer Lage erhält, damit die erzeugten Gase ohne Widerstand entweichen können. Auch schützt eine Decke von Glas über der Glätte.

Zur Vermeidung des Einflusses von reducirenden Gasen wendet Munroe[1]) statt der Tiegel ein eisernes Gasrohr von 26.2 mm Durchmesser und 314 mm Länge an, dessen eines Ende mit einem dichtschliessenden angeschraubten Stöpsel verschlossen ist, während an das andere Ende ein 14 mm weites und 940 mm langes Rohr geschraubt wird. Man thut in die Röhre ein Gemenge von 1 g fein pulverisirtem Brennmateriale, z. B. Kohle, mit dem 40fachen seines Gewichtes Glätte, darauf noch eine Lage Glätte, legt alsdann die Röhre in das Feuer eines Dampfkessels derart, dass das offene Ende etwa 160 mm hervorragt, und erhitzt so lange, bis man durch Auflegen eines Fingers auf die Rohröffnung keinen Druck mehr bemerkt. Man stösst dann die herausgenommene Röhre mit dem geschlossenen Ende fest auf, damit das geschmolzene Blei zu Boden sinkt, befestigt das Rohr in einem Schraubstocke, entfernt den Stöpsel, lässt das geschmolzene Blei in ein Thongefäss auslaufen unter Klopfen mit einem Hammer an das Rohr, entfernt etwa in den Schraubengängen haftendes Blei (anhaftende geschmolzene Glätte schadet nicht), sammelt, wäscht, trocknet und wägt das Blei. Eine 2—3mal gebrauchte Röhre giebt constantere Resultate als eine neue. Nach diesem Verfahren gaben Steinkohlen verschiedener Art folgende Differenzen: 31.09—31.65, 31.26—31.61, 27.10—27.47, Braunkohlen 23.19—23.60, Torf 22.42—22.75 Thle. Blei.

1) B. u. h. Ztg. 1881, S. 244.

Reduction der Bleimengen auf Wärmeeinheiten.

Um die Bleimengen auf Wärmeeinheiten oder Calorien[1] (S. 577) zu reduciren, muss in Berücksichtigung gezogen werden, dass 1 Thl. Kohlenstoff 34 (genauer 34.5) Thle. Blei reducirt und nach Favre und Silbermann das 8080fache Wasser um 1° C. erhöht; letztere Zahl ist durch 34 zu dividiren, wonach jeder durch Kohlenstoff reducirte Theil Blei 234 Wärmeeinheiten entspricht.

Nennt man P die von 1 g Brennstoff reducirte Bleimenge, so bezeichnet $\frac{P}{34}$ die Quantität Kohlenstoff, welche 1 g Brennstoff hinsichtlich des absoluten Wärmeeffectes entspricht, und $\frac{P}{34} 8080$ die Anzahl Wärmeeinheiten, welche 1 g dieses Brennmateriales liefert.

Correction des Resultates wegen eines Wassergehaltes.

Da bei der Berthier'schen Probe das Wasser durch die Ofenhitze ausgetrieben wird, bevor der Brennstoff eine Reduction der Glätte bewirkt, während im Grossen ein Theil des Brennmateriales zur Verdampfung des Wassergehaltes verwandt wird, so giebt die Berthier'sche Probe den absoluten Wärmeeffect zu hoch an. Derselbe wird richtiger gefunden, wenn man von der beim Versuche gefundenen Bleimenge den Werth $\frac{A \cdot 34}{11.8}$ abzieht, in welchem A die in Grammen Brennstoff enthaltene Wassermenge und 11.8 das Gewicht Wasser bezeichnet, welche 1 Thl. reine Kohle verdampft.

Correction wegen eines Schwefelkiesgehaltes.

Schwefelkies, FeS_2, welcher sich häufig in Steinkohlen und auch in Braunkohlen findet, reducirt aus Glätte unter Bildung von schwefliger Säure und Eisenoxydul metallisches Blei (S. 147), dessen Menge von dem Gewichte des erfolgten Bleikönigs abzuziehen ist. 1 Thl. Schwefelkies reducirt 8.72 Thle. und 1 Thl. in Cokes enthaltenes Einfach-Schwefeleisen, FeS, 7.18 Thle. Blei.

Um diese Correction vornehmen zu können, muss der Schwefelgehalt auf analytischem Wege (S. 523) ermittelt und auf FeS_2 und FeS berechnet werden. Auch durch andere Schwefelmetalle, Bleiglanz, Zinkblende, Zinnober u. s. w. wird Glätte reducirt.

Wärmeverlust bei der Verkohlung.

Untersucht man das rohe Brennmaterial und die daraus beim Verkohlen erfolgte Kohle nach dem Berthier'schen Verfahren, so repräsentirt die Differenz der dabei gefundenen Bleimengen den absoluten Wärmeeffect, welcher beim Verkohlen verloren geht. Dividirt man die Differenzzahl durch 34, so findet man die den verflüchtigten Substanzen äquivalente Menge reinen Kohlenstoffs.

Beispiel.

Wie die nach dem Berthier'schen Verfahren erhaltenen Zahlen zu verwenden sind, möge aus nachstehendem Beispiele hervorgehen: Man verbraucht in einem Puddelofen auf 100 kg Rohschienen 90 kg Steinkohlen; wie viel Braunkohlen werden bei passender Abänderung des Rostes u. s. w. die 90 kg Steinkohlen ersetzen, wenn von ersteren 1 g 20, von letzteren 26 g Blei reducirt?

Nach der Proportion $26 : 20 = x : 90$ und $x = \frac{26 \cdot 90}{20} = 117$ ersetzen 117 kg Braunkohlen 90 kg Steinkohlen.

---

1) B. u. h. Ztg. 1880, S. 171 (Carnot); 1881, S. 244 (Munroe).

Strohmeyer's Methode.

7) Verfahren von Strohmeyer.[1]) Das Brennmaterial wird, nach Art einer organischen Analyse, mittelst Kupferoxydes verbrannt und der Rückstand mit Salzsäure und Eisenchlorid behandelt, wobei letzteres durch das entstandene metallische Kupfer zu Eisenchlorür reducirt wird, welches man mittelst Chamäleons titrirt (S. 425).

B. Bestimmung des specifischen Wärmeeffectes.

Specifischer Wärmeeffect.

Die aus einem bestimmten Volumen verschiedener Brennstoffe darstellbaren Wärmemengen ergeben sich aus dem Producte des absoluten Wärmeeffectes und des specifischen Gewichtes derselben, welches letztere auf die S. 567 angegebene Weise ermittelt wird.

Beispiel.

Es seien für einen bestimmten Zweck 100 cbm Steinkohlen von 1.2 spec. Gew., welche 26 Thle. Blei reduciren, verbraucht; durch wie viel Cubikmeter Braunkohlen von 1.15 spec. Gew. lassen sich erstere ersetzen, wenn letztere 20 Thle. Blei reduciren?

Nach der Proportion $26 \times 1.2 : 20 \times 1.15 = x : 100$ werden 100 cbm Steinkohlen durch 166 cbm Braunkohlen ersetzt.

C. Bestimmung des pyrometrischen Wärmeeffectes.

Pyrometrische Wärmeeffecte.

Der pyrometrische Wärmeeffect oder die Intensität der Wärme, die Höhe der beim Verbrennen von Brennstoffen erzeugten Temperatur lässt sich ermitteln:

1) Durch Berechnung, wenn der absolute Wärmeeffect durch das Product aus dem Gewichte der Verbrennungsproducte und deren specifischer Wärme dividirt wird. Auf Grund derartiger Berechnungen hat Gruner folgende Verbrennungstemperaturen ermittelt, je nachdem die Substanzen in Sauerstoff oder Luft verbrennen: Kohlenstoff zu Kohlensäure resp. 10,015 und 2716°, derselbe zu Kohlenoxydgas 6950 und 1536°, Wasserstoffgas zu Wasser 6744 und 2694° C.

2) Durch Pyrometer[2]), welche u. A. auf folgenden Principien beruhen:

a) Auf der Ausdehnung eines Körpers (Metall, Thon, Graphit, Luft). Von den hierher gehörigen Pyrometern giebt das Porzellan-Luftpyrometer[3]) die genauesten Resultate, ist aber schwer auszuführen, kostspielig und nur von geübten Experimentatoren zu handhaben. Alle anderen hierher gehörigen Pyrometer erhalten bei wiederholten Erhitzungen eine bleibende Ausdehnung und müssen von Zeit zu Zeit corrigirt werden.

Von in neuerer Zeit construirten derartigen Pyrometern ist das Steinle-Hartung'sche Graphitpyrometer[4]) mit den Verbesserungen von Beckert[5]) noch das beste.

Der Graphitstab *a* (Fig. 92) steht in dem Eisenrohre *b*; die Differenz ihrer Ausdehnung beim Erhitzen soll zur Messung gelangen.

---

1) Liebig's Annal. 117, 248. 2) Post, chem.-techn. Analyse, S. 39. Dingl. 236, 303. Fischer, Brennstoffe, S. 1. 3) Ebend. S. 32. Andrew's Luftthermometer in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 2116. 4) Fischer, Brennstoffe, S. 10. Post c. l., S. 42. Dingl. 230, 321. (Maschinen- und Armaturenfabrik von Steinle & Hartung in Quedlinburg.) 5) Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1881, 25, 149.

Durch ein äusseres Gewinde ist der hohle Eisenstab *b* an dem Schutzrohre *c* befestigt. *d* und *f* halbrunde Stäbe, von welchen *d* mittelst Rohrstutzen d_1 mit *b*, *f* mit dem den Graphitstab von oben umfassenden Kopf *e*, resp. *a* verbunden ist. Die kräftige Spiralfeder *h* hält den Contact zwischen *a* und *e* aufrecht. Das Zeigerwerk befindet sich in der gusseisernen Kapsel *v* auf 3 Plättchen *y* befestigt. Wird das Rohr *b* der zu messenden Temperatur ausgesetzt, so verlängert es sich, während der Graphitstab seine ursprüngliche Länge beibehält. Dabei stösst der fortgeschobene Stift *g* gegen den im Rohrstutzen d_2 sitzenden Fühlhebel *l* und dieser wirkt durch die Arme *w* und *x* auf den Bogen *m* in der Nähe des Zahnkranzes *z* und wird so jede Verschiebung des Stiftes *g* auf den Zeiger *n* übertragen. Die Feder *t* bewirkt, dass der Fühlhebel *l* immer auf dem Stifte *g* aufliegt, während die schwache Spirale *u* ein freiwilliges Drehen des Zeigers *n* verhindert. Letzterer ist auf der Axe beweglich, um denselben, falls er nach jedem Erhitzen nicht wieder auf die der Lufttemperatur entsprechende Zahl zurückgeht, auf diese einstellen zu können. Durch Anziehen der Schraube *o* wird die

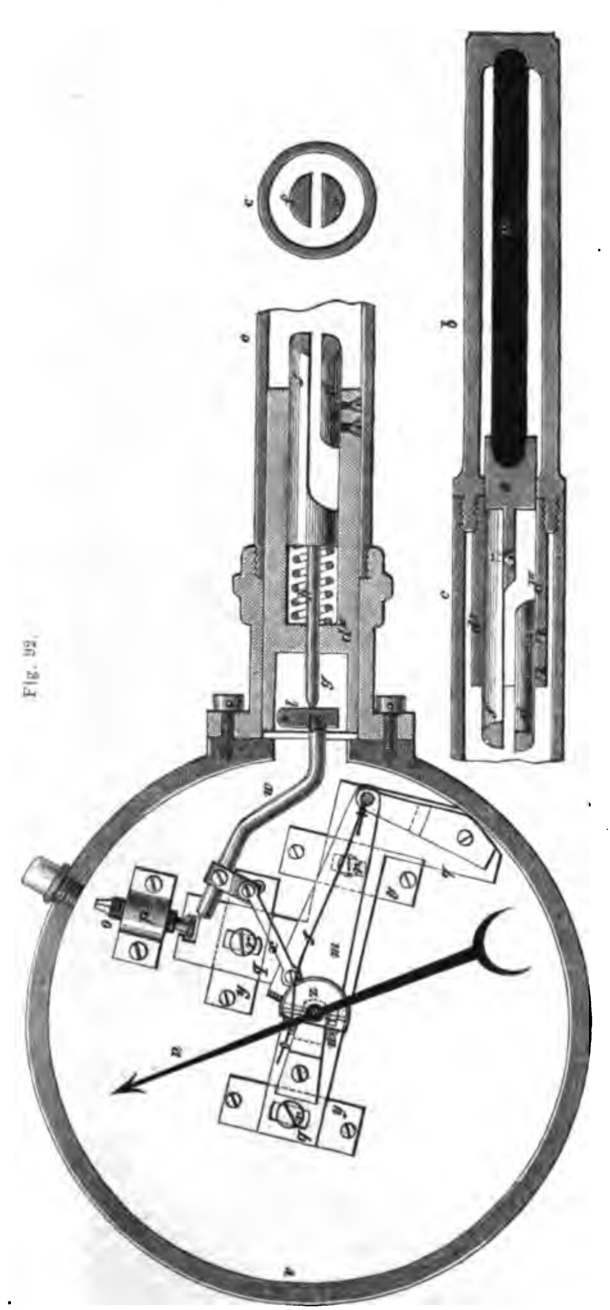


Fig. 92.

Zahnbogen und Zeiger tragende Platte *q* etwas nach rechts gezogen und so der Zeiger nach Null hin bewegt. Da diese Einrichtung bei längerem Gebrauche des Pyrometers ihren Dienst versagt, indem die Verschiebung von *q* durch die Ausschnitte für die Schrauben *r* begrenzt ist, so hat man diesen Uebelstand dadurch vermieden, dass auf der Axe von Trieb und Zeiger eine Bronzescheibe befestigt worden, über welche hinweg der Zeiger liegt, den ein Plättchen und Splint festhält, gegen die er durch eine Feder gepresst wird.

Zur Bestimmung der Temperatur der abziehenden Rauchgase von Dampfkesselfeuerungen und dergleichen verwendet Fischer ein 0.7 m langes Quecksilberthermometer [1]), bei welchem die Gradeintheilung mit dem Nullpunkte erst 0.4 m vom unteren Ende anfängt. Dasselbe wird durch ein enges Loch im Mauerwerke direct in den Fuchs eingeführt und oben entsprechend eingedichtet. Lange Thermometer, wenn sie in vertikaler Stellung gebraucht werden, können über dem Quecksilber einen luftleeren Raum haben und bis selbst 400° C. bei über $1^1/_2$ m Länge erwärmt werden, ohne dass das Quecksilber siedet. Bei Anwendung der Thermometer in geneigter oder horizontaler Stellung muss der Raum über dem Quecksilber mit reinem Stickstoffgase [2]) unter 1—2 Atmosphären Druck gefüllt sein.

b) Auf dem bekannten Schmelzpunkte von Metallen und Legirungen nach Prinsep's Princip. Diese Schmelzpunkte müssen durch ein geeignetes Pyrometer, z. B. für strengflüssigere Metalle u. s. w. durch ein Porzellan-Luftpyrometer ermittelt sein. Man thut alsdann 100—150 mg oder mehr Metall oder Legirung in Plättchenform in zu bedeckende halbkugelförmige Löcher am Ende einer Schmiedeeisenstange oder in einer Schmiedeeisen-, Cokes- oder Thonplatte (z. B. in einer runden Thonplatte mit kleinen im Kreise angeordneten Vertiefungen), bringt diese einige Zeit an die betreffende Stelle im Ofen und beobachtet alsdann die Veränderungen der Oberfläche der Platten, wo dann die zu messende Temperatur zwischen den Schmelzpunkten der letzten geschmolzenen und ersten ungeschmolzenen Legirung liegt. Dieses Verfahrens bedienten sich u. A. Plattner [3]) zur Ermittelung des Schmelzpunktes von Hüttenproducten, v. Tunner, Fernqvist und Rinmann zur Ermittelung der Temperatur in Eisenhohöfen, Violette einer solchen in Vercokungsöfen, und neuerdings haben Erhard und Schertel mittelst Porzellan-Luftthermometers die nachstehenden Schmelzpunkte von Metallen und Legirungen ermittelt:

Ag	954° C.
80 Ag 20 Au	975
60 „ 40 „	995
40 „ 60 „	1020
20 „ 80 „	1045

1) Post, l. c., S. 46. 2) Thermometer liefern u. A. William Haak zu Neuhaus am Rennweg in Thüringen in gewöhnlicher Grösse ohne Stickstofffüllung zu 6 ℳ, und Robert Goetze in Leipzig, Albertstr. 22, mit Stickstofffüllung zu 9 ℳ 3) Merbach's erwärmte Gebläseluft 1840, S. 283. v. Tunner in Leob. Jahrb. 1860, Bd. 9, S. 290. B. u. h. Ztg. 1860, S. 208. Fernqvist und Rinmann in B. u. h. Ztg. 1865, S. 439. Violette in Dingl. 123, 117. Heeren in B. u. h. Ztg. 1862, S. 118. Schmelzpunkte von Legirungen in Kärnthn. Ztschr. 1876, S. 105, 129 und in Biedermann's Chem.-Kalender 1880, S. 86, Bd. 2. Erhard und Schertel in Freiberger Jahrb. 1879, S. 154. B. u. h. Ztg. 1879, S. 126; 1880, S. 87. Post, l. c., S. 51.

Au	Pt	° C.
Au		1075° C.
95 Au	5 Pt	1100
90 „	10 „	1130
85 „	15 „	1160
80 „	20 „	1190
75 „	25 „	1220
70 „	30 „	1255
65 „	35 „	1285
60 „	40 „	1320
55 „	45 „	1350
50 „	50 „	1385
45 „	55 „	1420
40 „	60 „	1460
35 „	65 „	1495
30 „	70 „	1535
25 „	75 „	1570
20 „	80 „	1610
15 „	85 „	1650
10 „	90 „	1690
5 „	95 „	1730
Pt		1775

Es schmolzen Schlacken von der Muldner Hütten-Erzarbeit bei 1130°, Freiberger Rohschlacke bei 1116°, Bleischlacke bei 1160°, Kupfersteinconcentrationsschlacke bei 1045°, Schwarzkupferschlacke bei 1172°, Eisenhohofenschlacken bei 1208°; Temperatur des Porzellanofens bei Scharffeuer 1400° C. (Schmelzpunktangaben für verschiedene Metalle befinden sich in Tabelle 2 im Anhange S. 606.)

c) Auf der Messung der Temperatur, welche Wasser beim Eintauchen eines der betreffenden Ofenhitze ausgesetzten Metalles (Platin, Eisen) in dasselbe annimmt. Bezeichnet T die zu ermittelnde Temperatur, P das Gewicht des angewandten Wassers, c die specifische Wärme des Platins oder Eisens gegen jene des Wassers als Einheit, t die Temperatur des Wassers vor und t' diejenige nach dem Eintauchen, so ist

$$t = \frac{P}{p \cdot c} (t' - t) + t.$$

Man hat dieses Verfahren u. a. zur Ermittelung der Temperatur flüssigen Eisens [1]) oder geschmolzener Bronze angewandt, indem man in eine gewogene Wassermenge von bestimmter Temperatur ausgeschöpftes Metall giesst, die Temperaturzunahme des Wassers beobachtet und dann das Gewicht des angewandten Wassers bestimmt.

Als geeignete einfache Calorimeter zur Ausführung des Versuches empfehlen sich besonders diejenigen von Siemens [2]) und Fischer [3]). Letzteres hat nachstehende Einrichtung (Fig. 93):

A 50 mm weiter Cylinder aus dünnem Kupferblech, 35.905 g schwer, in die Holzbüchse *B* eingehängt und der Zwischenraum *C* zwischen beiden mit Asbest oder Glaswolle als schlechten Wärmeleitern aus-

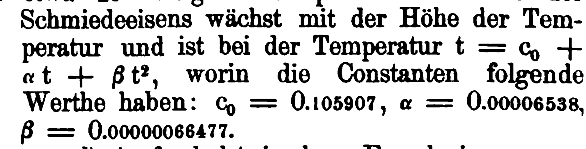
1) Berggeist 1870, Nr. 88. B. u. h. Ztg. 1873, S. 397; 1877, S. 109. Schott, die Kunstgiesserei in Eisen 1873, S. 20. Künzel, Broncelegirungen 1875, S. 11. 2) Dingl. 158, 108. B. u. h. Ztg. 1877, S. 109 (Siemens). 3) Dingl. 225, 468; 232, 432; 233, 139; 234, 390. Thonindustrie-Ztg. 1881, Nr. 30. Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 25, 149. Post, l. c., S. 55. Mittheil. d. Ver. z. Beförderung d. Gewerbfleisses 1880, S. 98. Fischer, Brennstoffe, S. 61. Das Fischer'sche Calorimeter mit 5 Eisencylindern ist, ohne Thermometer, u. a. für 25 ℳ vom Mechanikus Apel in Göttingen zu beziehen.

gefüllt. *a* Oeffnung von 20 mm Durchmesser für den Rührer *b* im Deckel von dünnem Messingblech und zum Einwerfen des erhitzten eisernen Cylinders. *c* Thermometer, durch den Kupferblechbügel *d* vor dem Zerbrechen durch den Rührer geschützt, in 0.1° getheilt von 0—50°, so dass man noch 0.01 Grade schätzen kann. Der Rührer *b* besteht aus einer an einem starken Kupferdrahte angelötheten Kupferblechscheibe, oben in einen als Handgriff dienenden Glasstab eingeschlossen, ohne letzteren 6.445 g schwer; Wasserwerth (d. i. der calorimetrische Werth, ausgedrückt in Gramm Wasser) des Calorimeters 3.98 g, mit dem Thermometer 4 g; Kühlwassermenge 246 g, so dass der Wasserwerth des gefüllten Calorimeters 250 g. Ein doppelt durchbohrter schmiedeeiserner Cylinder von 13 mm Durchmesser und etwa 20 mm Länge, 20 g schwer, wird in einem bedeckten eisernen Gefässe (Fig. 94) mit 0.5—1 m langem Eisenstiele mit Holzgriff der zu messenden Hitze ausgesetzt, rasch zum Calorimeter gebracht, nach Abhebung des Gefässdeckels *e* durch die Oeffnung *d* ins Wasser geworfen, wobei derselbe auf den Rührer fällt, und dieser gehoben und gesenkt, wo dann nach etwa 1 Minute das Thermometer die Endtemperatur anzeigt. Das Kühlwasser muss gewechselt werden, sobald seine Temperatur auf etwa 40° steigt. Die specifische Wärme des Schmiedeeisens wächst mit der Höhe der Temperatur und ist bei der Temperatur $t = c_0 + \alpha t + \beta t^2$, worin die Constanten folgende Werthe haben: $c_0 = 0.105907$, $\alpha = 0.00006538$, $\beta = 0.0000000066477$.

Fig. 93.



Fig. 94.



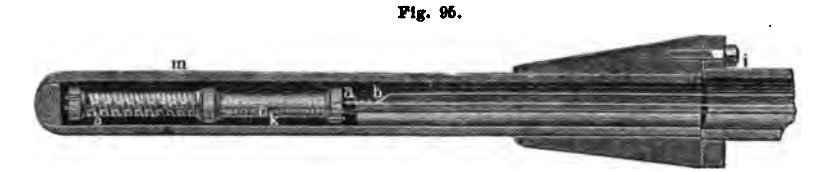
d) Auf elektrischen Erscheinungen. Das für technische Zwecke brauchbarste Instrument ist das Siemens'sche Widerstandspyrometer.[1])

Dasselbe beruht auf dem Principe, dass der Widerstand eines reinen metallischen Leiters mit seiner Temperatur wächst, und zwar ist diese Zunahme der Temperatur nicht gleichförmig, sondern folgt einem genau bestimmten geometrischen Gesetze. Kennt man den Widerstand eines Leiters bei 0°, so lässt sich derselbe für 100°, 1000°

1) Dingl. 193, 516; 201, 41; 209, 419; 217, 291; 221, 468; 225, 463; 228, 432. Post, chem.-techn. Analyse 1, 62. Fischer, Brennstoffe, S. 47. (Das Instrument kostet etwa 500 ℳ)

oder 3000° berechnen. Ist umgekehrt der Widerstand bekannt, so ergiebt sich daraus die Temperatur. Ein feiner Platindraht von bekanntem Widerstande ist um einen feuerfesten, etwa 78.5 mm langen und 13 mm dicken Porzellancylinder gewickelt, welcher die Drahtwindungen isolirt. Den Cylinder umschliesst ein Gehäuse, dessen unterer conischer Theil je nach der zu messenden Temperatur aus Platin, Kupfer oder Eisen besteht. Während ersteres in der Hitze unveränderlich ist, oxydiren sich letztere, wodurch sich der Widerstand vergrössert und falsche Resultate entstehen. Die beiden Enden der Platinspirale sind innerhalb dieser hervorragenden Rohre an dickere, sorgfältig isolirte Kupferdrähte befestigt, welche nach einem Instrumente zum Messen des elektrischen Leitungswiderstandes geführt werden. Das Instrument ist entweder ein Differentialgalvanometer, an welchem die Grösse der Ablenkung der Nadel das Mittel giebt, nach einer Tabelle die Temperatur aufzufinden, oder es ist ein Differentialvoltameter. Die Messung der Temperatur mittelst desselben basirt darauf, dass das Volum des entwickelten Gasgemisches der elektromotorischen Kraft und der Zeit direct, dem Widerstande aber umgekehrt proportional ist. Die nähere Einrichtung des Instrumentes ergiebt sich aus Fig. 95 und 96. *a a* Porzellancylinder mit drei vorstehenden Rippen, einer doppelten Längsdurchbohrung und auf

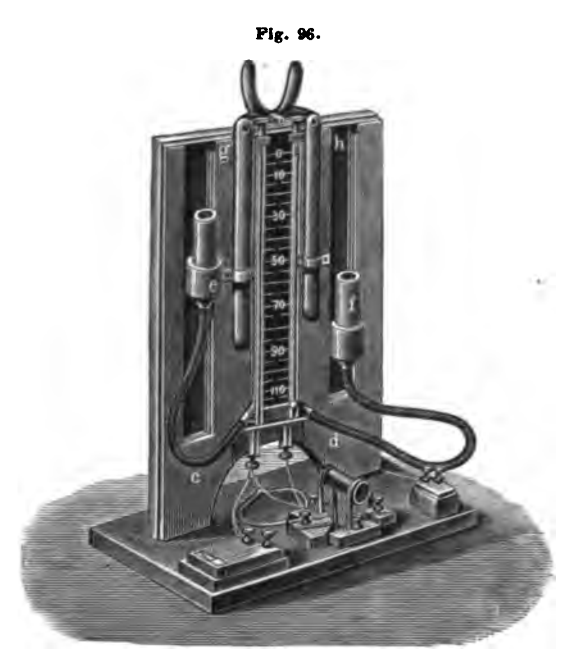
Fig. 95.



der Hälfte seiner Länge mit einer zweigängig schraubenförmigen Rinne versehen, letztere zur Aufnahme feiner Platindrähte, an den Enden mit zwei dicken, durch die Längsdurchbohrung hindurchgehenden Platindrähten verbunden und dann an dem glatten Theile des Porzellancylinders parallel neben einander hingeführt. *k* Klemmschraube von Platin zur Verbindung der beiden Drähte und auf denselben hin und her zu verstellen, um den Leitungswiderständen die gewünschte Grösse zu geben. *b* ein dritter Platindraht, noch an einen der starken Drähte angesetzt, wo dann alle drei neben einander isolirt durch ein eisernes, als Griff dienendes Rohr *i* laufen und schliesslich durch ein dünnes Kabel mittelst dreier isolirter Kupferdrähte mit dem Differentialvoltameter (Fig. 96) in Verbindung gesetzt sind. An das Eisenrohr ist zum Schutze des Porzellancylinders eine Hülse *m* von Platin oder Schmiedeeisen angeschraubt. Man leitet den Strom einer Batterie von 4—6 Kupferzinkelementen durch den mittelsten der drei Drähte, wo er sich dann bei *b* in zwei Zweige theilt, deren einer durch den oberen Draht direct nach dem Voltameter geht und der andere die beiden spiralförmigen, durch die Klemme *k* verbundenen feinen Drähte durchläuft und dann durch den untersten der starken Drähte nach dem Voltameter geht, welches zwei Wasserzersetzungsapparate *c d* enthält, oben calibrirte Röhren zur Aufnahme des entwickelten Knallgases tragend

und seitlich durch Kautschukschläuche mit kleinen, in senkrechten Führungen verschiebbaren Reservoirs *e f* versehen, welche Wasser mit etwa 10 Proc. Schwefelsäure enthalten. Durch Gewichte *g h* beschwerte Hebel drücken Kautschukpolster gegen die Röhrenmündungen und verschliessen dieselben für gewöhnlich; bei einem horizontalen Drucke auf die aufwärts gehenden Arme der Hebel sind die Polster zu lüften, infolge dessen Gas entweicht und die Flüssigkeit durch Heben der Reservoirs *e f* auf den Nullpunkt der Theilung gebracht werden kann. Während nun die beiden Zweige des galvanischen Stromes durch die beiden kleinen Voltameter gehen, bringt man die Drahtspirale an die Stelle, deren Temperatur gemessen werden soll. Es wird dann mit steigender Temperatur der Leitungswiderstand in der Drahtspirale des Porzellancylinders immer grösser, folglich der sie durchlaufende Strom schwächer, und um so ungleicher werden die in beiden Voltametern entwickelten Knallgasmengen. Die zugehörige Tabelle enthält als verticale und horizontale Columneneingänge die in gleichen Zeiten entwickelten Gasmengen der beiden Voltameter und an der Kreuzungsstelle der Columne in schwarzer Schrift die Grösse des Leitungswiderstandes, in rother die zugehörige Temperatur.

Fig. 96.



258. Dokimastisches Verhalten der rohen Brennmaterialien. Die rohen flammegebenden Brennstoffe haben nachstehende Zusammensetzung, Wärmeeffecte u. s. w.

Holz.

1) Holz. Holz ist bei seiner gleichmässigen Zusammensetzung seltener Gegenstand einer dokimastischen Untersuchung, wenn man nicht etwa seinen Wassergehalt oder die Mengen der daraus zu erzielenden Destillationsproducte ermitteln will. Völlig trocken enthält dasselbe 4 Proc. Saft und 96 Proc. Holzfaser, letztere bei verschiedenen Hölzern bestehend aus 48.18—52 Proc. C, 5.3—6—8 Proc. H und 43.5—45.5 Proc. O, also letztere beiden nahezu in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden. Lufttrockenes Holz enthält 18—20 Proc. hygroskopisches Wasser und 82—80 Proc. Holzsubstanz oder — da letztere nahezu zur Hälfte aus C, zur anderen Hälfte aus O und H in dem Verhältnisse, wie sie Wasser bilden, besteht — 40 Proc. C

incl. Asche, 40 Proc. chemisch gebundenes Wasser und 20 Proc. hygroskopisches Wasser; zersetzt sich bei 160° C., giebt bei rascher Verkohlung 12—17, bei langsamer bis 25—28 Gewichtsprocente und 60—80 Volumprocente und mehr Kohle; Schwinden in der Länge 8—10, im Ganzen 15—25 Proc. Aschengehalt 0.2—2.0, durchschnittlich 1—1.5 Proc., bestehend aus K_2O, Na_2O, CaO, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO und CO_2, P_2O_5, SiO_2, SO_3, hauptsächlich kohlensauren Alkalien und kohlensaurem Kalk, wie nachstehende Analysen ergeben:

	Hertwig.		Henneberg. Buchenholz auf		
	Tannenholz	Buchenholz	Kalk	Gyps	Sandst.
Kohlensaures Kali	11.30	11.72	6.7	14.6	4.7
„ Natron	7.42	12.37	11.0		3.2
Schwefelsaures Kali	—	3.49	4.4	3.4	23.3
Chlornatrium	—	—	0.7	Spr.	5.0
Kohlensaure Kalkerde	50.94	49.54	27.4	30.9	25.1
Magnesia	5.60	7.74	17.7	12.2	12.6
Phosphors. Kali	3.43	3.32	15.6	9.7	10.9
„ Magnesia	2.90	2.92			
„ Eisenoxyd	1.04	0.76			
„ Thonerde	1.75	1.51			
„ Manganoxydul	—	1.59			
Kieselsäure	13.37	2.46	16.19	28.7	12.4

Vonhausen fand in:

	Buche			Kiefer		
	Scheitholz	Prügelholz	Reisholz	Scheitholz	Prügelholz	Reisholz
Kali	13.15	12.52	11.81	12.23	12.63	14.06
Natron	3.09	1.72	1.82	0.44	2.34	1.83
Kalk	39.78	37.86	40.18	50.26	47.50	38.11
Magnesia	10.08	13.40	9.05	8.43	8.29	9.82
Eisenoxyd	0.52	0.27	0.59	0.61	0.64	0.94
Manganoxyd	0.92	1.07	0.59	0.39	0.76	0.28
Schwefelsäure	0.46	0.55	0.99	1.07	1.59	1.60
Chlor	0.07	0.05	0.11	0.03	0.09	0.06
Kieselsäure	6.26	5.53	8.25	2.44	2.72	5.07
Kohlensäure	19.60	17.41	16.31	19.03	17.75	17.13
Phosphorsäure	6.05	9.61	10.29	5.05	5.67	11.09

Nach Böttinger enthielt Buchenholzasche 78.73 Proc. in Wasser unlösliche und 21.27 Proc. lösliche Bestandtheile, welche letzteren aus 15.40 K_2O, CO_2, 2.27 K_2O, SO_3, 3.40 Na_2O, CO_2 und 0.20 $NaCl$ bestanden.

Berthier fand in der Asche von Weissbuchenholz 18.9, von Eichenholz 12.0, von Lindenholz 10.8, von Erlenholz 18.8, von Tannenholz 25—50, von Birkenholz 16 und von Ahornholz 15—25 Proc. in Wasser lösliche Bestandtheile.

1 Thl. lufttrockenes Holz reducirt 12.5—15, durchschnittlich 13.95 Thle. Blei, entsprechend 3200 Wärmeeinheiten oder 0.41 Proc. reinem Kohlenstoffe. Specifisches Gewicht 0.365 (Schwarzpappel) bis

0.769 (Hainbuche), z. B. Buche 0.591, Eiche 0.708, Fichte 0.472, Kiefer 0.550, Tanne 0.555.

Torf.

2) Torf. In seiner Zusammensetzung je nach dem Alter und seinem Aschengehalte sehr schwankend, besteht im lufttrockenen Zustande durchschnittlich aus 75 Proc. fester Torfmasse, incl. 1—2 Proc. Asche und 25 Proc. hygroskopischem Wasser. Da die feste Torfmasse durchschnittlich 60.63 Proc. C, 6.04 H und 33.32 O, oder, wenn man allen Sauerstoff mit Wasserstoff zu chemisch gebundenem Wasser vereinigt annimmt, 60 Proc. C, 2 H und 38 chemisch gebundenes Wasser enthält, so besteht der lufttrockene Torf ohne Berücksichtigung des Aschengehaltes aus 45 C, 1.5 H, 28.5 chemisch gebundenem Wasser und 25.0 hygroskopischem Wasser. Beginnt bei 120° C. sich zu zersetzen und entzündet sich bei 250° C.; Kohlenausbringen 14—40—70 Gewichtsprocente; Aschengehalt 1—30 Proc., selten weniger als 6 Proc., meist nicht über 12—18 Proc. Die Torfasche enthält keine oder wenig Alkalien, gewöhnlich viel Kieselsäure in Form von durch Säuren leicht zersetzbaren Silicaten, ausserdem Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und als Basen Kalkerde, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia. Nach Vogel variirt der Kieselsäuregehalt von einigen Procenten bis 30 Proc. und darüber, kohlensaurer und schwefelsaurer Kalk 20 bis 45 Proc., selten auf 8 Proc. heruntergehend, Magnesia 1—10, selten bis 15 Proc., Thonerde 0.2—5 Proc., Eisenoxyd bis 30 Proc., Phosphorsäure bis 2.5 Proc. und Alkalien Spuren bis 3 Proc. Für die Roheisenerzeugung ist besonders ein Phosphor- und Schwefelgehalt zu beachten, welch' ersterer von basisch phosphorsaurem Eisenoxyde, letzterer von Gyps, seltener von Schwefelkies herrührt; es enthalten jedoch manche Torfsorten von letzterem oder von Kupferkies so viel, dass sie als Vitriolerze benutzt werden können (Moel-Hafod-Owen in Nordwales).

Die Zusammensetzung einiger Torfaschen ergiebt nachstehende Zusammenstellung:

	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Kali	1.323	0.461	0.491	0.247	1.14	4.57	8.64	1.477	0.785
Natron	1.902	1.399	1.670	0.496	0.52			0.692	0.016
Kalkerde	36.496	40.920	33.037	24.944	18.37	13.87	16.48	43.291	75.657
Magnesia	7.634	1.611	7:523	1.285	1.53	14.25	22.33	0.975	5.473
Thonerde	5.411	3.793	1.686	0.360	45.48	12.49	12.73	0.678	1.250
Eisenoxyd	15.608	15.969	13.281	19.405	7.46	12.06	7.50	17.383	4.719
Phosphorsäure	2.571	1.406	1.438	0.242	1.60	5.20	6.33	4.135	2.041
Schwefelsäure	14.092	14.507	20.076	10.742	4.32	—	—	25.570	13.646
Salzsäure	1.482	0.983	1.747	0.335	—	—	—	—	—
Kieselsäure, aufschliessbar	3.595	1.111	2.148	1.082	20.17	35.53	24.57	0.775	1.204
Kieselsäure, nicht aufschliessbar	2.168	2.107	7.683	26.789				—	—
Kohlensäure	7.761	15.040	8.340	13.890	—	—	—	—	—
Chlor	—	—	—	—	—	—	—	0.310	0.241
Unlösliches	—	—	—	—	—	—	—	4.714	4.968

a—d irländischer Torf nach Kanes. e Presstorf vom Kälbermoor in Bayern nach Schwarz. f und g Torf von Alexishütte bei Lingen und zwar resp. vom Wietmarschen und Fuhelmoor nach Brauns. h und i Torf aus der Dorpater Gegend.

Nach Berthier reducirten französische Torfsorten 8—15.8, nach Winkler erzgebirgische 11.9—18.8, nach Griffith irländische 25—27, oberharzer mit 0.5—5 Proc. Asche 11—18 Thle. Blei. Spec. Gewicht 0.113—1.00, bei Presstorf 1.3—1.8.

Braunkohlen.

3) Braunkohlen. Die feste organische Masse enthält je nach dem Alter der Kohle (faserige, erdige und muschelige) 60—75 C, 5 H und 35—20 O, oder, wenn man den Sauerstoff mit Wasserstoff vereinigt annimmt, 60—75 C, 1—3 H und 39—22 H_2O. Lignit und bituminöses Holz nähern sich in ihrer Zusammensetzung dem Torfe oder Holze.

Lufttrockene Braunkohle enthält durchschnittlich 20 Proc. Wasser und besteht aus 48—60 C, 1—3 H, 31—17 chemisch gebundenem H_2O und 20 hygroskopischem H_2O, welcher letztere Gehalt noch höher steigen kann. Der Aschengehalt beträgt 0.5—50, durchschnittlich 5 bis 10 Proc.; die Zusammensetzung der Asche unterscheidet sich von der Torfasche hauptsächlich durch den fehlenden Phosphorsäuregehalt, wogegen aber Schwefelsäure infolge eines Schwefelkiesgehaltes der Kohle in grösserer Menge auftreten kann. Eine Braunkohlenasche von Artern enthielt nach Kremers: 0.99 K_2O, 1.72 Na_2O, 20.56 CaO, 2.16 MgO, 29.50 Al_2O_3, 32.78 Fe_2O_3, 9.17 SO_3, 3.12 SiO_2.

Braunkohlen geben beim Vercoken 28—50 Proc. Cokes und reduciren bei 1.15—1.32 spec. Gew. 14—26 Thle. Blei.

Steinkohlen.

4) Steinkohlen. Dieselben sind von den Brennstoffen wegen wechselnder Zusammensetzung am häufigsten Gegenstand einer dokimastischen Untersuchung.

Nach Muck[1]) enthalten die Kohlengattungen als wesentliche Gemengtheile Kohlenarten (Glanz-, Matt-, Cannel-, Faserkohle und Brandschiefer), als accessorische Bestandtheile, ausser Asche und Schwefelungen, harzartige Bestandtheile, Wasser und Gase.

Nach Scheerer haben die verschieden alten Steinkohlenarten nachstehende durchschnittliche Constitution:

	C.	H.	Chem. geb. H_2O	Hygroskop. H_2O	Asche	1 Thl. reducirt Blei	Specifisches Gewicht
Anthracit . .	85	3	2	5	5	26—33	1.41—1.50
Backkohle .	78	4	8	5	5	23—31	1.14—1.36
Sinterkohle .	75	4	11	5	5	19—27	1.13—1.30
Sandkohle .	69	3	18	5	5	21—31	1.05—1.34

Es steigt der Kohlenstoffgehalt in Anthraciten auf 98, in Backkohlen auf 85—90, in Sinterkohlen auf 85 und in Sandkohlen auf 78 Proc. Der Gehalt an hygroskopischem Wasser schwankt zwischen 2—8 Proc., meist nicht über 4 Proc., das Ausbringen an Cokes zwischen 60—95, durchschnittlich 75 Proc. und der Aschengehalt zwischen 4—30 Proc., und zwar für beste Steinkohle 4—8, für mittlere 8—14

1) Muck, Steinkohlenchemie. Bonn 1881.

und für schlechte über 14 Proc. bei $^1/_2$—2 Proc. Schwefel. Anthracite enthalten zuweilen nur bis 1 Proc. Asche und darunter.

Nach Peters lassen sich die Steinkohlen wie folgt classificiren:

	Langflammige Kohlen.			Kurzflammige Kohlen.		
	a Magere Flammk.	b Sinternde Flammk.	c Backende Flammk.	d Fettkohle	e Esskohle	f Anthracitkohle
	Mittlere Zusammensetzung der organischen Theile:					
C	80.88	83.36	84.79	89.02	90.75	91.91
H	5.25	5.39	5.16	5.07	4.54	4.04
O und N	13.87	11.25	10.05	5.91	4.71	4.05
	Durchschn. theoret. Ausbringen an Cokes:					
	65 Proc.	65 Proc.	75 Proc.	80 Proc.	85 Proc.	90 Proc.
	Durchschn. theoret. Heizeffect der organischen Theile:					
	14.38	15.05	15.22	16.12	16.22	16.05

Die Sorten a und f sind mager, b und e sinternd und c und d backend. Zu den langflammigen Kohlen gehören z. B. diejenigen von Oberschlesien (meist mager), von Waldenburg (backend und sinternd), von Saarbrücken (mager und sinternd bis schwach backend), aus Westfalen, obere Partie des Beckens (Backkohlen und Gaskohlen); kurzflammig sind die Kohlen in der unteren und mittleren Partie des westfälischen Beckens, sowie in den Bassins der Inde und Worm.

Es eignen sich die Kohlenarten a—e zu Dampfkesselfeuerung, Puddel- und Schweissofenbetrieb, Hausbrand u. s. w.; f Gruskohle für Ziegel- und Kalkbrennerei und Hausbrand, stückreiche feste Kohle auch zur Kesselfeuerung und zum Hohofenbetrieb (Südwales und Pensylvanien). Zur Cokesbereitung verwendet man Fettkohlen oder bei weniger Ausbringen backende Flammkohlen und in deren Ermangelung sinternde und magere Sorten. Zur Gasfabrikation dienen am besten die wasserstoffreichen Sorten der sinternden Flammkohlen.

Neuere Classificationen der Kohlen sind S. 571 mitgetheilt.

Die Zusammensetzung der Steinkohlenasche nähert sich einem Bisilicat, ist zuweilen noch saurer, enthält selten Arseniate und Phosphate von Kalkerde und Eisenoxyd, dagegen häufig schwefelsauren Kalk, vom Schwefelkiesgehalte der Kohle herrührend, welcher beim Einäschern derselben in Eisenoxyd und schwefelsauren Kalk übergeht; zuweilen findet sich noch Einfachschwefeleisen in der Asche, wie nachstehende Analysen[1]) ergeben:

---

1) Analysirverfahren in Post, chem.-techn. Analyse, S. 21.

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m	n
Kieselsäure . .	54.00	61.60	62.10	65.70	55.41	35.05	35.04	36.15	52.0	45.13	1.70	43.68	53.60
Eisenoxydul .	—	—	—	—	—	—	—	—	22.0	—	—	—	—
Eisenoxyd . .	7.79	3.80	3.10	2.60	16.06	19.56	19.06	26.26	5.2	25.83	60.79	8.22	5.59
Thonerde . .	30.92	28.20	29.00	23.60	18.94	26.00	28.01	28.12	14.2	22.47	2.12	30.34	36.69
Kalkerde . .	1.26	2.60	5.8	—	3.20	5.80	4.53	2.28	2.4	2.80	19.22	5.76	2.86
Magnesia . .	0.51	1.40		8.1	1.86	1.95	2.14	1.68	0.7	0.52	5.03	3.00	1.08
Manganoxyd .	0.64	0.40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.19
Schwefeleisen .	0.19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefel . .	—	1.30	—	—	—	—	—	—	1.3	—	—	—	—
Phosphorsäure .	—	—	—	—	1.73	—	—	—	—	—	—	—	—
Alkali u. Verl.	3.91	0.70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kali	—	—	—	—	2.04	2.55	2.95	1.36	—	0.60	0.35	—	—
Natron . . .	—	—	—	—	—	0.65	0.95	0.64	—	0.28	0.08	—	—
Schwefelsäure .	—	—	—	—	—	8.45	7.14	3.17	—	2.37	10.71	—	—
Eisen	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—
Kohlenstoff . .	—	—	—	—	—	—	—	—	1.2	—	—	—	—

a Heinrichshütte bei Hattingen nach Peters. b Poln. Ostrau, nach Mayrhofer. c Mähr. Ostrau nach Demselben. d Poln. Ostrau nach Quadrat. e Königshütte, Sattelflötz. f—i Asche von auf den Kupferhütten zu Swansea gebrauchten Kohlen. k Zwickau nach Kremers. l Inde-Revier nach Demselben. m und n Amerikanische Anthracite.

259. Dokimastisches Verhalten verkohlter Brennmaterialien.

Holzkohlen.

1) Holzkohlen. Die Zusammensetzung der Kohle variirt nach der bei der Verkohlung angewandten Temperatur. Selbst bei der höchsten Temperatur erzeugte Kohle enthält noch kleine Mengen (1 bis 2 Proc.) O und H und mit der Höhe der Verkohlungstemperatur nimmt die Aschenmenge zu. Es enthielt z. B. eine bei 340° C. erzeugte Kohle 75.20 C, 4.41 H, 19.96 O und N, 0.48 Asche, eine beim Schmelzpunkte des Platins erhaltene 96.52 C, 0.62 H, 0.94 O und N und 1.94 Asche. Gute Kohle klingt beim Fallen auf eine harte Unterlage, färbt nicht stark ab und verbrennt ohne Rauch. Die Kohle absorbirt beim Lagern an der Luft 10 – 20, durchschnittlich 12 Proc. Feuchtigkeit und Gase, hat 0.55—3, durchschnittlich 2.5 Proc. Asche und besteht im abgelagerten Zustande durchschnittlich aus 70.45 C, 1.68 H, 13.10 O, 1 Asche und 13.76 Feuchtigkeit und Gasen. 1 Thl. reducirt 28—33.7 Thle. Blei; spec. Gew. 0.016—0.203.

Torfkohlen

2) Torfkohle. Giebt beim Glühen 20—25 Proc. flüchtige Stoffe, beim Einäschern 15—20, selten unter 10 und bisweilen über 30 Proc. Asche und reducirt 18—25 Thle. Blei. Lingener Torfkohlen von Jüngst mit 1.6—2.7 Proc. Asche für den Eisenhohofenbetrieb reduciren 22—25 Thle. Blei. Durchschnittliche Zusammensetzung 34—86 C, 56.4 Asche und 10 H_2O.

Cokes.

3) Cokes. Bestehen durchschnittlich aus 85—92 C, 3—5 Asche und 5—10 hygroskopischer Feuchtigkeit. Der Aschengehalt schwankt zwischen 1—30 Proc., Cokes mit mehr als 10—12 Proc. Asche gehören schon zu den schlechteren. Die hygroskopische Feuchtigkeit kann auf 16—20 Proc. steigen und beträgt wenigstens 3—4 Proc. Von Berthier untersuchte Cokes reducirten 22.2—28.5 Thle. Blei.

Vergleichungsweise producirt bei gewöhnlichen Feuerungen und bei einer Temperatur des Speisewassers von 50°:

1	Pfd.	lufttrockenes Holz . .	2.4	Pfd. Dampf
1	„	trockener Torf . . .	4.2	„ „
1	„	Torf mit 20 Proc. Wasser	3.1	„ „
1	„	Braunkohle	3.9	„ „
1	„	beste Steinkohle . . .	7—9	„ „
1	„	mittlere „ . . .	6—7	„ „
1	„	schlechte „ . . .	4—6	„ „
1	„	Cokes mit 15 Proc. Asche	5.2	„ „

---

2. Capitel.

Untersuchung der Rauchgase.

Zweck der Untersuchung.

260. Allgemeines. Zur Beurtheilung der Vorgänge bei Verbrennungsprocessen bildet die Analyse der Rauchgase (S. 563) ein Hauptmittel, da namentlich ihr Gehalt an Kohlensäure, Kohlenoxyd und freiem Sauerstoff auf eine mehr oder weniger vollständige Verbrennung hinweist. Während früher namentlich Bunsen [1]) sehr genaue, aber zur richtigen Ausführung viel Uebung erfordernde Methoden zur Gasanalyse (Literatur, S. 6) angegeben hat, so sind neuerdings für technische Zwecke meist genügende, leichter ausführbare Methoden und einfache Apparate in Anwendung gebracht, u. a. von Orsat [2]), Winkler [3]), Bunte [4]), Hempel [5]) und Fischer [6]).

Auch sind neuerdings [7]) verschiedene zweckmässige Apparate zur Rauchgasanalyse von anderen Seiten empfohlen.

Auf die Fehler bei der Rauchgasanalyse haben u. A. Wagner [8]) und Hegemann [9]) aufmerksam gemacht.

Im Nachstehenden soll von Orsat's und Bunte's Verfahren der Rauchgasanalyse weiter die Rede sein.

Theorie.

261. Orsat's Verfahren. Dasselbe beruht darauf, dass ein abgemessenes Volumen Gas der Reihe nach durch Absorptionsmittel für seine Hauptbestandtheile (Kalilauge für Kohlensäure, pyrogallus-

---

1) Post, l. c., S. 235, 239. 2) Fichet-Ramdohr, Gasfeuerung. Halle 1875. B. u. h. Ztg. 1874, S. 232; 1875, S. 143; 1876, S. 72; 1877, S. 147. Dingl. 219, 420 (Weinhold); 227, 258; 229, 262 (Fischer). Fresen. Ztschr. 1877, S. 343 (Seyberth). 3) Winkler, Anl. z. chem. Untersuch. d. Industriegase 1877. 4) Dingl. 227, 167; 228, 46. Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1880, Nr. 36. 5) Hempel, neue Methode zur Analyse der Gase. Braunschweig 1880. 6) Fischer, Controle der Wärmeverluste durch Gasanalysen in Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1880, Nr. 16, S. 141. Dingl. 237, 387. Fischer, chem. Technologie d. Brennstoffe 1880. 7) Tomson's Apparate (Thermometer, Manometer, Gasometer, Zugmesser) zur Gasentnahme und Analyse in Rev. univers. Nov. Dec. 1880, p. 539 und B. u. h. Ztg. 1880, S. 394. Dingl. 237, 387. Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1880, Nr. 47. (Der Gasanalysirapparat ist vom Glasbläser C. Heinz in Aachen, Templergraben Nr. 3, für 80 ℳ zu beziehen.) Bonny's Aspirator in Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1880, Nr. 42 (auch D. R. P. Nr. 20397). Stead's Apparat in Oest. Ztschr. 1881, Nr. 5. Bonny's Gasmesser f. chem. Analysen in Chemiker-Ztg. 1881, Nr. 10, auch D. R. P. Nr. 12360. Plettner, über Gasanalyse in Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1880, Nr. 2. 8) Fresen. Ztschr. 1880, S. 434; 20, 483, 520. 9) Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1881, Nr. 11.

saures Kali für Sauerstoff und Kupferchlorürlösung für Kohlenoxydgas) geführt und nach der Absorption eines Gases das zurückbleibende Gasvolum immer gemessen wird, wo sich dann aus der Differenz der Gehalt an dem absorbirten Gase ergiebt. Der Apparat, in einem transportablen Holzgehäuse von 50 cm Höhe und 25 cm Breite hat nach der neuesten Fischer'schen Construction nachstehende Einrichtung (Fig. 97):

Verfahren.

A in einem Glascylinder eingeschlossene Bürette, mit dem unteren Ende mittelst Kautschukschlauches mit der Wasserflasche *E* verbunden, fasst 100 ccm und ist in dem unteren engeren 40 ccm fassenden Theile in $^1/_5$ ccm, im oberen weiteren Theile in ganze Cubikcentimeter eingetheilt. *B C D* mit engen Glasröhren gefüllte und mit der Bürette mit Hilfe des dickwandigen Capillarröhrensystemes in Verbindung befindliche Absorptionsgefässe (*B* für Kalilauge, *C* für pyrogallussaures Kali und *D* für Kupferchlorürlösung oder eine Flüssigkeit, die durch Schütteln von Kupferhammerschlag mit einem Gemenge von gleichem Volumen Ammoniak und kalt gesättigter Salmiaklösung erhalten worden). *a b c* einfach durchbohrte gewöhnliche Hähne, *d* ein Winkler'scher Hahn *B* (Fig. 97 a) mit einer Längsdurchbohrung ausser einer einfachen Durchbohrung, an seinem äusseren Ende *a* durch einen Gummischlauch mit einem Aspirator zu verbinden, wo sich dann bei richtiger Stellung des Hahnes das Rohr *e* (mit etwas Wasser versehen und lose mit Baumwolle gefüllt zur Sättigung des Gases mit Wasserdampf und zur Zurückhaltung von Staub) und das damit verbundene Gaszuführungsrohr mit dem zu untersuchenden Gase füllen lässt.

Fig. 97.

Das Manipuliren mit dem Apparate geschieht in folgender Weise: Stellung des Hahnes *d* so, dass er mit der äusseren Luft communicirt, Heben der mit Wasser gefüllten Flasche *E*, wobei sich *A* vollständig mit Wasser füllt und die Luft aus *d* entweicht; Schliessen von *d* nach *A* hin, Oeffnen des Hahnes *a* und Senken der Flasche *E*, wo sich dann das Absorptionsgefäss *B* bis zu der gleich unterhalb des Hahnes *a* befindlichen Marke mit der Absorptionsflüssigkeit (Kalilauge) füllt, worauf man den Hahn *a* schliesst; Füllen von *C* mit pyrogallussaurem Kali und *D* mit Kupferchlorürlösung in gleicher Weise aus den communicirenden gleich grossen, dahinterliegenden Gefässen, welche zur Fernhaltung von Sauerstoff aus

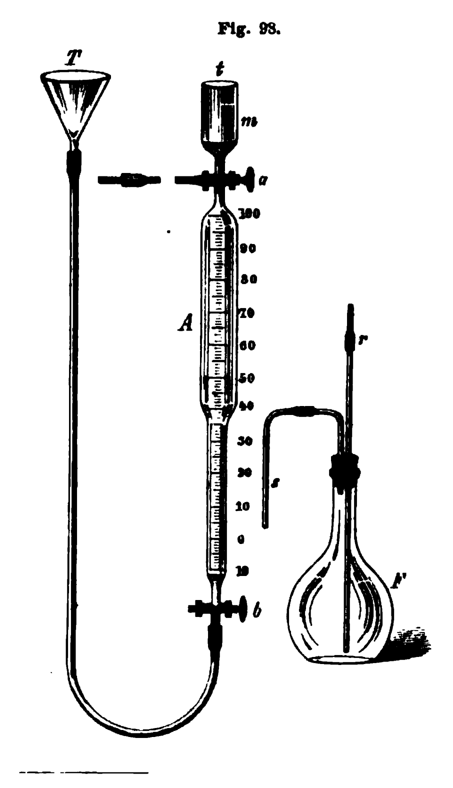
B, *C* und *D* durch ein gemeinschaftliches Glasrohr mit 3 Querstücken und durch Gummischläuche mit einem schlaffen Gummiballon von etwa 200 ccm Inhalt verbunden sind; Ansaugen der zu untersuchenden Rauchgase durch den Aspirator, Herstellung der Verbindung von *e* und *A* durch den Hahn *d*, nachdem vorher durch Heben der Flasche *E* die Bürette *A* vollständig gefüllt; dann wieder Senken von *E*, wobei sich *A* mit dem Gase füllt; nochmaliges Entweichenlassen des letzteren durch abermaliges Heben von *E* bei gehöriger Stellung von *d*, um die in den Capillarröhren enthaltenen geringen Mengen Luft zu entfernen. Nachdem so *A* mit dem Gase gefüllt, Drücken des Gases durch dieselbe beschriebene Manipulation nach einander nach *B*, *C* und *D* und jedesmal Zurücksaugen nach *A*, um das in *B*, *C* und *D* absorbirte Gasvolum zu messen.

Orsat hat seinen Apparat auch dahin erweitert, dass gleichzeitig noch Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe bestimmt werden können.[1]) — Neuerdings ist ein Gasprüfer von Schwackhöfer[2]) empfohlen, welcher sich vor dem Orsat'schen durch mindere Zerbrechlichkeit und sichere Handhabung auszeichnen soll.

Theorie.

262. Bunte's Verfahren, welches die Entfernung der absorbirenden Flüssigkeiten nach ihrer jedesmaligen Anwendung aus der Bürette (Fig. 98) ohne Gasverlust und dadurch eine unbegrenzte Zahl von Absorptionsmitteln zulässt, auch gestattet, dass das in der Bürette eingeschlossene Gas nach jeder Absorption unter gleiche Druckverhältnisse gebracht wird.

Fig. 98.



Verfahren.

A Bürette, von dem Winkler'schen Hahne *a* bis zu dem gewöhnlichen Hahne *b* in etwas mehr als 110 ccm und in deren Bruchtheile getheilt. *t* den oberen Theil der Bürette bildender Trichter mit 25 ccm Fassungsraum bis zur Marke *m*. Füllen der Bürette *A* mit Gas dadurch, dass *a* mittelst Kautschukschlauches mit der Gasleitung verbunden und durch *b* so lange Gas gesaugt wird, bis alle Luft aus *A* entfernt; sodann Schliessen von *a* und *b* und Stecken eines an dem einen Ende mit Glasstäbchen geschlossenen Kautschukschlauches über die Spitze von *a*; zur Normirung des Gasvolums in der Bürette auf 100 ccm unter dem bekannten

1) Ann. d. min. 1875, Tom. VIII, p. 501. Oest. Ztschr. 1877, Nr. 13. B. u. h. Ztg. 1878, S. 123. Dingl. 221, 284; 227, 171 (Fischer). Winkler, Anl. z. chem. Untersuchung d. Industriegase, 2. Thl., S. 198. 2) Ztschr. d. berg- u. hüttenm. Ver. f. Steyermark u. Kärnthen 1878, Nr. 3—6, S. 78.

Drucke Drücken von Wasser durch den mit dem Trichter *T* und der Spitze der Bürette verbundenen, mit Wasser vollständig gefüllten Gummischlauch in die Bürette bis zum Nullpunkte derselben, Schliessen von *b* und Oeffnen von *a* nach *m* hin, wobei ein Theil des Gases entweicht und der eingeschlossene Rest desselben unter dem Drucke der Atmosphäre und einer einige Centimeter hohen Wassersäule steht. Auf gleiche Weise lässt sich bei jedem beliebigen Stande der Flüssigkeit in der Bürette das Gas unter gleiche Druckverhältnisse bringen und es bedarf bei der üblichen Angabe der Versuchsresultate in Procenten des Gesammtvolumens einer Correction für den Druck, welcher vor jeder Ablesung gleich gemacht wird, nicht.

Manipulationsverfahren bei die Bürette füllenden Rauchgasen mit Gehalt an Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sauerstoff: Verbindung der capillar gebohrten Spitze *b* der Bürette durch den Gummischlauch *r* mit der Flasche *F*, Oeffnen des Hahnes *b*, Saugen an dem Schlauche *s*, wobei Wasser aus der Bürette *A* nach *F* gesaugt, dann *b* sofort wieder geschlossen wird; Entfernung der Flasche *F* von der Bürette und Eintauchen von deren Spitze in eine Schale mit Kalilösung, welche beim nun folgenden Oeffnen des Hahnes *b* nach *A* eindringt und das ausgesaugte Wasser ersetzt; Schütteln der oben oder unten angefassten Bürette (zur Verhütung einer Erwärmung) behufs Absorption der Kohlensäure, dann, sobald dieselbe geschehen, Verbindung von *t* mit *A* durch den Hahn *a*, wodurch Wasser bis zur vollständigen Druckausgleichung in *A* eintritt; Ablesen des verschwundenen Kohlensäurevolumens an der Bürette. Ermittelung des Sauerstoffs auf gleiche Weise durch Absaugen eines Theiles der Kalilauge und Eintretenlassen von pyrogallussaurem Kali, während zur Bestimmung des Kohlenoxydgases das pyrogallussaure Kali aus der Bürette vollständig entfernt werden muss durch wiederholtes Absaugen der Flüssigkeit aus *A* durch *b* und Einfliessenlassen von Wasser durch *a* aus *t*, bis das Absorptionsmittel vollständig entfernt ist, worauf man Kupferchlorürlösung in angegebener Weise einführt.

XX. ALAUNPROBE.

263. Allgemeines. Mit dem Namen Alaun[1]) belegt man eine Reihe von Doppelsalzen von der allgemeinen Zusammensetzung $RO, SO_3 + R_2O_3, 3SO_3 + 24H_2O$ oder $RSO_4, R_2S_3O_{12} + 24H_2O$, in denen sich sowohl verschiedene Basen, als Säuren vertreten können.

Zusammensetzung des Alauns.

1) Ausführliches über Alaunbereitung in Muspratt's technischer Chemie. 3. Aufl., Bd. 1, S. 47.

Die technisch wichtigsten Alaunsorten sind der Kalialaun, $K_2O, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24H_2O$ mit 9.09 K_2O, 10.94 Al_2O_3, 33.68 SO_3 und 45.48 H_2O oder 36.21 Al_2O_3, $3SO_3$, 18.31 K_2O, SO_3 und 45.48 H_2O und der Ammoniakalaun, $NH_4O, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24H_2O$ mit 3.77 NH_4O, 11.32 Al_2O_3, 35.29 SO_3 und 49.62 H_2O oder 14.55 NH_4O, SO_3, 37.78 Al_2O_3, $3SO_3$ und 47.67 H_2O.

Darstellung des Alauns.

Nur zum geringeren Theil wird Kalialaun aus Rohmaterialien dargestellt, welche schon sämmtliche Bestandtheile für die Alaunbildung enthalten (Alaunsteine, manche Alaunschiefer); meist erhält man denselben, sowie auch den Ammoniakalaun dadurch, dass man Schwefelkies und Thonerde führende Materialien (Alaunschiefer, Alaunerden) verwittern lässt oder röstet, wobei sich schwefelsaure Thonerde bildet, welche man auslaugt. Die Rohlauge wird zur weiteren Concentration eingedampft, auch wohl vorher gradirt und die Gaarlauge behufs Bildung von Alaun mit sogenannten Alaunflüssen in Form von Kalisalzen (neutralem und saurem schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, seltener Potasche) oder mit schwefelsaurem Ammoniak versetzt, worauf unter öfterem Umrühren (Schütteln) beim Erkalten der Lauge krystallinisches Alaunpulver (Alaunmehl) erfolgt, welches nochmals umkrystallisirt wird.

Zweck der Alaunprobe.

Die Alaunprobe bezweckt nun:

1) die Ermittelung der alaunbildenden Kraft eines Kali- oder Ammoniaksalzes behufs Feststellung seines Werthes;

2) die Bestimmung der Menge Alaunfluss, welche eine gewisse Menge Gaar- oder Mutterlauge zur Alaunbildung verlangt;

3) die Controle des Betriebes im Grossen.

Analytisch chemische Probe.

Durch analytisch-chemische Proben bestimmt man den Kaligehalt in als Alaunfluss angewandten Kalisalzen am genauesten, allerdings aber bei längerer Zeitdauer der Probe.

Wesen der Probe.

264. Alaunprobe zur Ermittelung der alaunbildenden Kraft des Alaunflusses. Dieselbe beruht darauf, dass eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Alaunflusses mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurer Thonerde in solchem Ueberschusse versetzt wird, dass alles Kali oder Ammoniak des Flusses zur Alaunbildung gelangt. Aus dem Gewichte des präcipitirten gewaschenen, getrockneten und gewogenen Rohalauns, dividirt durch das Gewicht des angewandten Probirgutes, ergiebt sich die Anzahl der Objecte an Rohalaun, welche der Alaunfluss herzugeben vermag.

Werth der Proben.

Wenngleich diese Probe mit der chemischen Analyse nicht genau übereinstimmende Resultate giebt, so gewährt sie doch, wie langjährige Erfahrungen auf dem Alaunwerke zu Schwemsal bei Düben erwiesen haben, in der Praxis ein hinreichendes Anhalten beim Ankauf des Alaunflusses, insofern die Probe immer ganz gleichmässig ausgeführt wird. Geschieht letzteres, so geben die erhaltenen Probenresultate, beziehungsweise die daraus berechneten Zahlenwerthe die richtigen Verhältnisszahlen des wirklichen Kali- oder Ammoniakgehaltes an und haben somit für die Praxis nahezu denselben Werth, wie die durch die chemische Analyse erhaltenen.

Sollen die nach der Alaunprobe gefundenen Gehaltsangaben auf den wirklichen Procentgehalt des Präcipitationsmittels zurückgeführt werden, so bedarf es nur einfacher Versuche mit Salzen, deren Procentgehalt bereits bekannt ist.

Die entstehende Differenz zwischen dem Resultate der ausgeführten Probe und dem der stöchiometrischen Berechnung des Alaunbildungs-Vermögens wird alsdann in entsprechender Weise zur Correctur benutzt.

Verfahren zu Schwemsal.

Zu Schwemsal werden 9 Loth (150 g) des zu untersuchenden Alaunflusses mit dem 12fachen, also 108 Loth (1800 g) dasiger Gutlauge, welche bei 14° R. (17.5° C.) 1.25 spec. Gew. haben muss, in einem mehr tiefen, als flachen eisernen Gefässe unter stetem Umrühren über Feuer, ohne jedoch zu kochen, aufgelöst. Fühlt man mit einem hölzernen Stabe nichts Ungelöstes auf dem Boden mehr, so giesst man die Lösung in eine geräumige Porzellanschale und lässt dieselbe bedeckt in einem Zimmer von 14° R. Wärme erkalten. Unter zeitweiligem Umrühren mittelst eines Spatels behufs Erzeugung von Alaunmehl giesst man nach 24 Stunden die klare Lauge vom Alaunmehle ab und prüft dieselbe durch ferneren Zusatz von 54 Loth (900 g) Gutlauge darauf, ob sich, was bei Salzen mit sehr hohem Kali- oder Ammoniakgehalte wohl der Fall ist, noch Alaunmehl niederschlägt.

Während dessen wird das zuerst präcipitirte Alaunmehl mit einer klaren, bei 14° R. gesättigten Alaunauflösung gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet, desgleichen dann das nach 6stündigem Stehen weiter ausgefallene Mehl.

Das bei 15° R. (18.75° C.) getrocknete und nicht mehr an Gewicht verlierende Alaunmehl, wird gewogen, wo dann das in Lothen ausgedrückte Gewicht, durch 9 dividirt, die Anzahl der Alaunobjecte ausdrückt, welche der untersuchte Alaunfluss bildet. Die Resultate der Probe pflegen bis auf die zweite Decimale unter sich übereinzustimmen.

Die zum Probiren benutzte Schwemsaler Gutlauge erfolgt durch Verdünnen der Gaarlauge mit Wasser. Letztere enthält keine freie Schwefelsäure, dagegen:

24—27 Proc. schwefelsaure Thonerde,
2.9—6.1 „ schwefelsaures Eisenoxydul,
0.7—1.76 „ schwefelsaure Magnesia.

Statt solcher Probelauge kann man auch eine mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung von käuflicher schwefelsaurer Thonerde nehmen.

Die Resultate dieser Schwemsaler Probe bleiben nur für ganz geringhaltige Alaunflüsse hinter den analytischen Gehaltsangaben zurück, weil dabei verhältnissmässig zu viel Alaun in der Mutterlauge aufgelöst bleibt. Es kommen jedoch bei ungünstigen Conjuncturen so geringhaltige Materialien kaum noch zur Verwendung.

Bei der jetzt meist üblichen Verwendung von Chlorkalium (Digestivsalz) giebt die Schwemsaler Probe bei Salzen von mittlerem Gehalte die Procente an Chlorkalium an, wenn man die alaunbildende Kraft (Object) mit 20 multiplicirt.

Es ergab z. B. ein Chlorkalium von Halle mit 51 Proc. KCl bei der Alaunprobe 2.50 Objecte, entsprechend 2.5 . 20 = 50 Proc. KCl; Chlorkalium von Stassfurt mit 40 Proc. KCl 1.94 Objecte = 1.94 . 20 = 38.8 Proc.

Für sehr reiches oder sehr armes Digestivsalz oder für andere abweichend zusammengesetzte Alaunflüsse müssen Correctionscoëfficienten, welche das Probenergebniss auf den analytisch gefundenen Procentgehalt zurückführen, durch Versuchsproben mit Materialien von bekannter Zusammensetzung ermittelt werden.

265. Alaunprobe zur Ermittelung des Bedarfes an Alaunfluss bei der Präcipitation der Laugen. Man will durch diese Probe

Prüfung d. Gaarlauge.

1) bestimmen, welches Minimum von Alaunfluss nöthig ist, um aus einem gewissen Volumen Gaarlauge die darin enthaltene schwefelsaure Thonerde an schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Ammoniak zu binden. Steht erfahrungsmässig dieses Verhältniss fest, so braucht man nur die in ihrer Zusammensetzung sich gewöhnlich wenig ändernde Gaarlauge immer mit dem Minimum von Alaunfluss in möglichst concentrirter Lösung zu beschicken. So rechnet man z. B. in Schwemsal auf 230 Cubikfuss (7.11 cbm) heissen Gaarsud mit 1.34 spec. Gew. 90 Alaunobjectcentner als Zuschlagsquantum.

Schwemsal.

Goslar.

Auf dem früheren Vitriolhofe zur Goslar schüttete man in jede von fünf kleinen bleiernen Pfannen 1/2 Quart (0.49 l) Gutlauge, erwärmte dieselbe auf einer Kochplatte, setzte der Reihe nach 5, 10, 15, 20 und 25 Quint (1 Quint = 5 g) Kali-Alaunfluss hinzu, brachte unter Erwärmen, nicht Kochen, zur vollständigen Lösung, goss den Inhalt der Bleigefässe in fünf Porzellanschalen und liess während 24 Stunden an einem kühlen Orte Alaun daraus auskrystallisiren. Dieser wurde zwischen Löschpapier getrocknet, bis auf Zehntel-Quint ausgewogen und die Differenz zwischen den fünf Gewichten ermittelt, wo man diejenige Probe zum Anhalten nahm, bei welcher zuletzt die Differenz über 5 Quint betrug.

Ergaben sich z. B. folgende Zahlen:

Probe	Angewandter Alaunfluss	Erfolgter Alaun	Differenz
Nr. 1.	5 Quint	20 Quint	15
„ 2.	10 „	35 „	
„ 3.	15 „	45 „	10
„ 4.	20 „	50 „	5
„ 5.	25 „	54 „	4,

so war Nr. 3 maassgebend.

Prüfung von Mutterlaugen.

2) Bezweckt diese Probe nachzuweisen, ob eine Mutterlauge überschüssigen Alaunfluss oder überschüssiges Thonerdesulfat enthält, um dann durch geeigneten Zusatz von Gaarlauge oder Alaunfluss noch Alaun daraus gewinnen zu können.

Schwemsal.

Zu Schwemsal thut man in 2 gleichweite Cylinder je 1/4 Quart (0.286 l) Mutterlauge, fügt zu dem einen 1/16 Quart (0.0716 l) Gutlauge von 1.25 spec. Gew., zum anderen 1/16 Quart gesättigte Kalisalzlauge, rührt um und beobachtet, in welchem Cylinder sich Alaunmehl ausscheidet. Geschieht dieses durch Zusatz der Kalilauge, so muss zum Sude noch so lange Alaunfluss hinzugefügt werden, bis die Mutterlauge damit keinen Alaun mehr fallen lässt. Erfolgte durch Zusatz von Gut-

lauge ein Niederschlag von Alaunmehl, was seltener vorkommt, so ist der Sud durch Zusatz von Gutlauge abzustimmen.

Das Volumen des niedergefallenen Alaunmehles, welches sich, wenn der Cylinder graduirt ist, messen lässt, giebt zugleich den Maassstab dafür ab, wieviel an Beschickungsmaterial oder Gutlauge zur vollständig richtigen Abstimmung des Sudes noch erforderlich ist.

Wendet man bei dem Versuche in der Kochhitze gesättigtes schwefelsaures Kali an, so kann dasselbe wegen seiner schweren Löslichkeit mit dem Alaunmehl in krystallinischem Zustande niederfallen, weshalb man besser das leichtlösliche schwefelsaure Ammoniak anwendet.

Zweck der Controlprobe.

266. Alaunprobe zur Controle des Betriebes. Die Probe gestattet die Beurtheilung des Präcipitationserfolges in Bezug auf den Verbrauch an Alaunfluss, dessen alaunbildende Kraft nach S. 600 festgestellt worden.

Nach Erfahrungen auf dem Alaunwerke Schwemsal stimmen die Probeergebnisse mit den Betriebsresultaten ziemlich genau überein, indem in der Regel ebenso viel Centner Rohalaun durch den Hüttenbetrieb ausgebracht werden, als Alaunobjecte in den Alaunflüssen nach Ausweis der Probe zur Verwendung gekommen sind. Dahingegen gewährt die Probe in Bezug auf den Verbrauch an Gaarlauge nur dann die Ueberzeugung eines gut geführten Betriebes, wenn der angewandte Alaunfluss entweder selbst so viel schwefelsaure Salze enthält, um eine Zersetzung der schwefelsauren Thonerde in der Gaarlauge zu verhindern, oder wenn die Gaarlauge so viel freie oder an Eisenoxydul und Magnesia gebundene Schwefelsäure enthält, dass eine Umsetzung des zur Alaunbildung nöthigen Fällungsmittels nicht auf Kosten eines Theiles der Thonerde stattfindet.

Probirverfahren.

Um sich erforderlichenfalls hierüber Aufklärung zu verschaffen, stellt man folgenden Versuch an:

54 Loth (900 g) Gutlauge von 1.25 spec. Gew. und 14° R. giesst man in einen Glascylinder und setzt eine gesättigte Lösung von 10 bis 15 Loth (167—250 g) reinem schwefelsaurem Ammoniak in heissem Wasser so lange in kleinen Quantitäten unter Umrühren zu, bis sich kein Alaunmehl weiter niederschlägt. Dieses wird mit einer reinen concentrirten Alaunlösung von 14° R. gewaschen, auf Fliesspapier gethan, getrocknet und gewogen. Das gefundene Gewicht giebt den Maassstab für den Thonerdegehalt der untersuchten Gutlauge ab. Schwefelsaures Kali statt schwefelsauren Ammoniaks angewandt, würde sich wegen seiner schweren Löslichkeit aus heiss gesättigter Lösung zum Theil mit dem Alaunmehle ausscheiden.

Da auf den Alaunwerken bei sorgfältig geführtem Betriebe die Gut- und Gaarlaugen einen nahezu constanten Gehalt an schwefelsaurer Thonerde zu besitzen pflegen, so bedarf es keiner regelmässigen Anstellung solcher Proben.

Analyt. Kalibestimmung.

267. Analytische Kaliprobe. Zur Untersuchung von Kalisalzen, z. B. der Stassfurter, auf ihren Kaligehalt sind u. a. nachstehende Methoden in Ausführung gebracht, wobei das Kali als Kaliumplatinchlorid, $KCl + PtCl_4$ oder K_2PtCl_6 — entsprechend 16.03 K, 19.31 K_2O, 30.56 KCl und 35.71 K_2SO_4 — bestimmt wird.

1) Streng löst 1 g der das Kalium an Chlor gebunden enthal-

tenden Kalisalze in Wasser, fällt durch kohlensaures Natron Kalk und Magnesia aus, filtrirt, wäscht den Filterinhalt gut aus, verdünnt das Filtrat auf 100 ccm, verdampft 25 ccm davon mit Platinchlorid und etwas Salzsäure im Wasserbade bis fast zur Trockne, verdünnt die Masse mit absolutem Alkohol, filtrirt das Kaliumplatinchlorid auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Alkohol aus, wobei die Natriumplatinchlorid enthaltende ablaufende Lösung von überschüssigem Chlorplatin noch stark gelb gefärbt sein muss, trocknet bei 100°, wägt und berechnet das Gewicht auf 100 ccm, welche von der eingewogenen Probesubstanz erhalten worden. Eine solche Probe ist innerhalb eines Vormittags auszuführen und lassen sich mehrere Proben zugleich machen.

2) Zu Stassfurt ist zur Bestimmung des Kaligehaltes in allen daselbst gewonnenen Roherzen und Fabrikaten, welche Schwefelsäure und Magnesia enthalten, nachstehende Methode angewandt worden:

100 g Substanz werden zu 1 l Wasser gelöst, von der unfiltrirten trüben Flüssigkeit 50 ccm mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert, mit trockenem Chlorbarium gefällt, etwas abgedampft, auf 100 ccm filtrirt, davon 20 ccm = 1 g Substanz mit etwa 3 g kalifreier Oxalsäure versetzt, im Platinschälchen auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, allmählich geglüht, bis der Rückstand grau geworden, mit Wasser ausgezogen, filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne eingedampft, dann mit etwas Wasser und einem solchen Ueberschusse von Platinchlorid versetzt, dass jedenfalls auch alles Kochsalz in Chlornatrium-Chlorplatin verwandelt ist, wieder auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, mit 80procentigem Alkohol ausgezogen, auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, so lange mit obigem Alkohol ausgewaschen, bis Silberlösung keine Reaction mehr giebt, bei 100° C. getrocknet und gewogen.

3) Als die für den Gebrauch in den Stassfurter Fabriken zur Bestimmung des Kalis geeignetste und einfachste Methode empfehlen neuerdings Zuckschwerdt und West[1]) die folgende:

10 g gut gemischtes Probirgut wird in einem $^1/_2$ Literkolben gelöst, bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt, ein entsprechender Theil abfiltrirt und 20 ccm davon = 0.4 g in einer Porzellanschale mit 7ccm einer Lösung von Platinchlorid versetzt, welche 10 g Platin in 100 ccm enthält. Man dampft den Inhalt der Schale unter öfterem Umrühren bis zur Syrupsconsistenz ein, so dass die Masse nach dem Erkalten trocken erscheint und die freie Salzsäure grösstentheils verjagt ist, übergiesst die kalte Masse mit 10 ccm Alkohol von 95 Proc. oder mit absolutem Alkohol, zerreibt dieselbe mit einem Glasstabe möglichst, giesst das Waschwasser durch ein gewogenes Filter, spritzt wieder eine geringere Menge Alkohol auf, reibt die Masse wieder durch, giebt das Waschwasser aufs Filter und wiederholt diese Operation nochmals, wo dann die Farbe der Auswaschflüssigkeit verschwunden sein wird, widrigenfalls die Operation nochmals angestellt werden muss. Der Niederschlag von Kaliumplatinchlorid wird mit der Alkoholspritze auf das Filter gebracht und dieses nach etwa $^1/_2$ stündigem Trocknen bei 110—115° unter denselben Bedingungen wie das leere Filter gewogen. Man

1) Fresen. Ztschr. 1881, S. 185. Dingl. 241, 142.

braucht im Ganzen etwa 50 ccm Alkohol. — Hinsichtlich des austrocknenden Vermögens verschiedener Substanzen[1]) für die Stassfurter Salze sei bemerkt, dass Phosphorsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure und Aetzkali wirksamer sind, als Chlorcalcium und Aetznatron.

Neuerdings hat Precht[2]) die Methode zur Bestimmung des Chlorkaliums und der Schwefelsäure in den Stassfurter Salzen modificirt und West[3]) mit Hilfe einer Correctur eine genaue Bestimmung des Kalis im schwefelsauren Kali erzielt.

Anhang.

A. Tabellarische Uebersichten.

1. Atomgewichte.[4])

	Alte Aequivalentgewichte	Neue Atomgewichte		Alte Aequivalentgewichte	Neue Atomgewichte
Aluminium	13.7	27.4	Natrium	23	23
Antimon	122	122	Nickel	29.5	59
Arsen	75	75	Niobium	47	94
Barium	68.5	137	Osmium	99.6	199.2
Beryllium	9.3	9.3	Palladium	53	106
Blei	103.5	207	Phosphor	31	31
Bor	11	11	Platin	99	198[6])
Brom	80	80	Quecksilber	100	200
Cadmium	56	112	Rhodium	52	104
Calcium	20	40	Rubidium	85.4	85.4
Cäsium	133	133	Ruthenium	52.2	104.4
Cerium	70	140	Sauerstoff	8	16
Chlor	35.5	35.5	Schwefel	16	32
Chrom	26	52	Selen	39.5	79
Didym	73.5	147	Silber	108	108
Eisen	28	56	Silicium	14	28
Erbium	84.5	169	Stickstoff	14	14
Fluor	19	19	Strontium	43.8	87.5
Gallium	34.95	69.9	Tantal	91	182
Gold[5])	196	196	Tellur	63.15	126.3
Indium	56.7	113.4	Thallium	204	204
Jod	127	127	Thorium	115.7	231.5
Iridium	96.5	193	Titan	24	48
Kalium	39.1	39.1	Uran	60	120
Kobalt	29.5	59	Vanadium	25.65	51.3
Kohlenstoff	6	12	Wasserstoff	1	1
Kupfer	31.75	63.5	Wismuth	210	210
Lanthan	69.5	139	Wolfram	92	184
Lithium	7	7	Yttrium	46.5	93
Magnesium	12	24	Zink	32.5	65
Mangan	27.5	55	Zinn	59	118
Molybdän	48	96	Zirkonium	45	90

1) Dingl. 241, 157. 2) Fresen. Ztschr. 18, 509. Post, chem.-techn. Analyse, S. 448. 3) Fresen. Ztschr. 20, 357. 4) G. Krause, Tabelle der chem. Elemente und ihrer Eigenschaften, 3. Aufl. Cöthen 1881. 5) Nach Seubert 196, 2. 6) Ders. 194, 46 (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 865).

2. Schmelzpunkte von Metallen und Hüttenproducten[1]), Glühegrade.

	Schmelzpunkte nach Celsius	Glühegrade nach Celsius.
Zinn	235	—
Wismuth	264	—
Thallium	290	—
Cadmium (455° C.; Siedepunkt 891° C.)	320	—
Blei	334	—
Zink (Siedepunkt nach Becquerell 891°, nach Deville 1040°)	412	—
Antimon	425	—
Anfangendes Glühen	—	525
Dunkelgluth	—	700
Aluminium	700	—
Anfangende Kirschrothgluth	—	800
Starke Kirschrothgluth	—	900
Bronce	900	—
Rothe Glätte	954	—
Völlige Kirschrothgluth	—	1000
Silber (nach Becquerell 960°, nach Violle 954°)	1000	—
Kupferstein	1002	—
Messing	1015	—
Bleistein	1027	—
Schwarzkupfer	1027	—
Rohstein	1047	—
Bleispeise (ältere Freiberger)	1062	—
Kupfer (nach Violle 1054°)	1090	—
Gold (nach Becquerell 1037°, nach Violle 1035°, nach Erhard u. Schertel 1075°)	1200	—
Helles Glühen	—	1200
Weissglühen	—	1300
Blei- und Bleisteinschlacke (ältere Freiberger)	1315—1330	—
Rohschlacke (ältere Freiberger)	1330—1360	—
Schwarzkupferschlacke (ältere Freiberger)	1345	—
Eisenhohofenschlacke	1390—1430	—
Kobalt (1400°)	—	—
Starke Weissglühhitze	—	1400
Blendende Weissglühhitze	—	1500—1600
Roheisen (nach Becquerell 1050—1200°)	1500—1700	—
„ weissstrahliges, nach v. Tunner	1600	—
„ graues Holzkohlenr., nach v. Tunner	1700	—
Palladium (nach Becquerell 1360—1380°, nach Violle 1500°)	1600	—
Nickel (1600°, nach Erhard u. Schertel 1392 bis 1420°)	—	—
Wolfram (1700°)	—	—
Mangan (nach John 1500°, nach Becquerell 1600°)	—	—
Uran und Molybdän (1600°)	—	—
Chrom (1700°)	—	—
Stahl (nach Becquerell 1300—1400°, nach v. Tunner 1850°)	1700—1900	—
Stabeisen (nach Becquerell 1600°)	1900—2100	—
Platin (nach Debray 2000°, nach Becquerell 1460—1480°, nach Violle 1775°)	2534	—
Iridium (2400°, nach Violle 1950°)	—	—

1) Aeltere Schmelzpunkte meist nach Plattner; die in Klammern eingeschlossenen neueren nach Becquerell (cf. Kerl, Grundriss d. allg. Hüttenkunde, 1879, S. 37). Neuere Schmelzpunkte nach Erhard und Schertel siehe S. 586.

Formeln zur Reduction der Temperaturangaben nach den üblichen Thermometerscalen:

$$t^0 C. = \frac{4}{5} t^0 R. = (\frac{9}{5} t + 32)^0 F.$$
$$t^0 R. = \frac{5}{4} t^0 C. = (\frac{9}{4} t + 32)^0 F.$$
$$t^0 F. = \frac{5}{9} (t-32)^0 C. = \frac{4}{9} (t-32)^0 R.$$

B. Beispiele für Betriebsproben auf verschiedenen Hüttenwerken.

1. Unterharzer (Rammelsberger) Hütten.[1]

Probenehmen.

Im Oker'schen Probirlaboratorium werden für die Rammelsberger Erze und daraus erfolgte Hüttenproducte nachstehende Probirmethoden angewandt, nachdem von je 500—1500 Ctrn. (25 000 bis 75 000 kg) Erz, bis zu Stücken von Faustgrösse zerkleinert, durch Kreuzung (S. 11) einige Centner Proben genommen, dieselben im Pochwerke zerkleinert, verjüngt, im Mörser feingestossen und gesiebt sind:

Probirmethoden.

a) Blei (S. 190). Zersetzen von 1—2 Probirctrn. (3.75—7.5 g) Blei- und Melir-Erzen durch Königswasser, Eindampfen unter Zusatz von Schwefelsäure, Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Trocknen des Filters auf dem Röstscherben unter der Muffel, Mengen der Masse mit der 3fachen Menge schwarzem Flusse (1 Salpeter und 2 Weinstein), Schmelzen unter Zusatz von 20—30 Pfd. (0.75—1.13 g) Eisendraht bei schwacher Kochsalzdecke im hohen Bleischerben (Fig. 36, S. 98) unter der Muffel 15—20 Min.

b) Kupfer. Filtrat von der Schwefelsäureprobe (a) auf $\frac{1}{2}$ l verdünnt, 100 ccm davon entnommen, mit 10—15 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. versetzt, durch Schwefelwasserstoff gefällt; Behandlung des Niederschlages, wenn die Farbe auf grössere Mengen Antimon und Arsen deutet, mit Schwefelnatrium, Auflösen des Rückstandes von Schwefelkupfer in 20—30 ccm mässig verdünnter Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Elektrolysiren des Kupfers (S. 241). — Schwedische Probe (S. 227), welche allerdings auf Kosten der Genauigkeit schneller zum Ziele führt, zur Bestimmung des Kupfers in Zwischenproducten (Schwarzkupfer, Kupferstein), durch Aufschliessen von 1 Ctr. (3.75 g) Probirgut mit Königswasser, Eindampfen mit Schwefelsäure zur Trockne, Aufnehmen mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren, Fällen des Kupfers durch Zink und Glühen des Fällkupfers unter der Muffel. — Heine'sche colorimetrische Probe (S. 260) für kupferarme Producte (Schlacken, arme Bleierze, Extractionsrückstände) durch Zersetzung von 1 Ctr. (3.75 g) Substanz mittelst Königswassers, Uebersättigen mit Ammoniak, Filtriren, Verdünnen auf ein bestimmtes Volum und Vergleichen mit Musterflüssigkeiten. Die Extractionsrückstände werden zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit Königswasser behandelt und die Laugen colorimetrisch geprüft. — Die Kupfersulfürprobe (S. 242) dient in zweifelhaften Fällen der Elektrolyse zur Controle.

c) Eisen. Oxydation des Filtrates vom Schwefelwasserstoffniederschlage (b) mit Salpetersäure, Eindampfen auf ein geringeres Volum,

---

1) Preuss. Ztschr. Bd. 25 (Bräuning).

Fällen mit Ammoniak, Auflösen des Niederschlages in Salzsäure, Reduction mit Zinnchlorür und Zurücktitriren des Ueberschusses von Zinnchlorür durch Jodlösung[1]) (S. 432), oder auch Anwendung der Chamäleonprobe (S. 425).

d) Zink (S. 477). Filtrat vom Eisenniederschlage (c) mit Salzsäure schwach angesäuert, dann mit Ferrocyankalium volumetrisch auf Zink untersucht.

e) Silber (S. 296). Ansieden von 1 Ctr. (3.75 g) Erz, Stein, Speise, Abzug, Abstrich, Herd u. s. w. mit 10 Ctrn. (37.5 g) Kornblei im Gemenge mit 15—20 Pfd. (0.55—0.75 g) Borax im Ansiedescherben bei einer Decke von 10 Pfd. (0.37 g) Borax, Abtreiben der Bleikönige auf Kapellen aus 3 Thln. Holzasche und 1 Thle. Knochenmehl, Auswägen der Silberkörner auf 0.2 Pfdthle. (S. 129) = 0.002 Proc. — Werkblei wird in Quantitäten von 5 Ctrn. (18.75 g) direct abgetrieben. — Schwarzkupfer und Rohkupfer werden mit der 20fachen Menge Kornblei angesotten, Feinsilberproben nach der Volhard'schen Methode gefertigt (S. 348), welche einfacher und schneller auszuführen ist, als die Gay-Lussac'sche, und hinsichtlich der Genauigkeit derselben nicht nachsteht.

f) Gold (S. 359). Auflösen der Körner von der Ansiedeprobe (e) in chlorfreier Salpetersäure von 1.2 spec. Gew., vorsichtiges Erhitzen zum Sieden, wenn keine Einwirkung der Säure mehr zu bemerken, Trennen der silberhaltigen Flüssigkeit vom Golde, Auswaschen desselben, Einbringen in einen tarirten Porzellantiegel, gelindes Glühen und Wägen des Goldes. Bestimmung des Silbers in der Flüssigkeit nach Volhard's Verfahren (S. 348). — Bestimmung des Goldgehaltes bei Feinsilberproben nach S. 367.

g) Schwefel (S. 524). Digestion von $^{1}/_{2}$ Ctr. (1.87 g) roher oder gerösteter Erze mehrere Stunden in der Kälte mit concentrirter rauchender Salpetersäure, Zusatz eines gleichen Quantums concentrirter Salzsäure, Erhitzen auf dem Sandbade bis zur Entfernung der Salpetersäure, Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Fällen der Schwefelsäure durch Chlorbarium. — Oder zuweilen, leichter auszuführen und hinreichend genaue Resultate ergebend, Schmelzen mit salpetersauren und kohlensauren Alkalien in eisernen Schalen unter der Muffel u. s. w. (S. 525).

2. Oberharzer Hütten.

Probirgut.

In dem Probirlaboratorium zu Clausthal kommen sowohl Oberharzer Erze (silberhaltiger Bleiglanz, Silbererze von Andreasberg, Kupferkies) und Hüttenproducte (Werkblei, goldhaltiges Blick- und Brandsilber, silberhaltige Kupfergranalien, Leche, Schlacken, Producte vom Abtreiben u. s. w.), als auch fremdländische güldische Silbererze, zuweilen mit einem Kupfer- und Bleigehalte, in nachstehender Weise zur Untersuchung:

Probirmethoden.

a) Blei. Die Oberharzer kupferfreien Bleiglanzschliege werden der Probe im eisernen Tiegel (S. 179), die fremden kupferhaltigen Erze der

1) Kerl, Eisenprobirkunst, 1875, S. 16.

Schwefelsäureprobe (S. 190) und das dabei erfolgende kupferhaltige Filtrat der schwedischen Kupferprobe unterworfen.

b) Silber. Werkbleie werden ohne Weiteres abgetrieben (S. 324), Erze und Kupfergranalien aber mit Kornblei angesotten (S. 324) und falls die erfolgenden Silberkörner goldhaltig sind, mittelst Salpetersäure geschieden (S. 382). — Güldisches Brand- und Blicksilber wird mit der 3fachen Menge Silber durch Abtreiben mit Blei legirt und das Silberkorn der Quartation unterworfen (S. 367).

3. Freiberger Hütten.[1])

Probirgut.

Es kommen sowohl Erze der Freiberger Gruben, als auch ausländische Erze und Producte (Leche, Schwarzkupfer, Krätzen u. s. w.) zur Probirung, sowie auch beim Betriebe erfolgende Producte. Von der Annahme, dem Verwägen u. s. w. der Erze war bereits (S. 12) die Rede.

Probenahme.

Das Probenehmen und Zubereiten des Probirgutes geschieht in folgender Weise:

a) Erze. Von gepochten und gewaschenen inländischen Erzen nimmt man von jeder Abwage (2 Ctr. = 100 kg) etwa $^1/_4$ Pfd. = 125 g, trocknet das gut gemengte Material auf einem eisernen Trockenbleche, entnimmt der getrockneten Masse etwa $^1/_2$ Pfd. = 250 g, reibt dieselbe in einer eisernen Reibschale fein und siebt durch ein Sieb mit 17 Maschen pro cm Länge. Zurückbleibende geschmeidige Gröbe (Silber, Glaserz u. s. w.) wird für sich eingeschmolzen und der erfolgende Barren probirt (S. 19), sodann das Siebfeine durch eine Kreuzungsprobe verjüngt, probirt und der Gehalt beider zusammengerechnet. Von armen Stufferzen (Kiesen, Blende) stürzt man beim Wägen 10 Proc. zur Seite, pocht das Material und nimmt durch Kreuzung Probe. Fremde Erze in Stückform werden stets gepocht und dann wie die inländischen gewaschenen behandelt; reichere Erze in kleineren Posten stösst man wohl im Mörser, siebt die geschmeidige Gröbe ab und verfährt, wie vorhin angegeben, mit Siebgröbe und Siebfeinem.

b) Gold- und Silberkrätzen werden gebrannt, gepocht, gesiebt, das Siebgrobe nach S. 304 behandelt und von dem Siebfeinen eine Kreuzungsprobe genommen. Von der in Graphittiegeln eingeschmolzenen Siebgröbe wird eine Granalienprobe (S. 15) gemacht.

c) Legirungen. Von edlen Metallen in Barrenform wird eine Aushiebprobe (S. 14), von Schwarzkupfer u. s. w. auch wohl eine Bohrprobe (S. 15) genommen. Blei in Barren wird umgeschmolzen und aus dem Kessel eine Schöpfprobe entnommen oder von den ausgegossenen Stücken eine Sägeprobe. Von Werkblei nimmt man Proben nach jedem Abstiche. Münzen werden behufs Entnahme einer Granalienprobe in Graphittiegeln umgeschmolzen.

d) Sonstige Hüttenproducte. Von Schlacken entnimmt man während des Tages einer Anzahl Töpfe abgeschlagene Stückchen und formirt daraus eine Durchschnittsprobe. Von Stein wird nach

1) Post, chem.-techn. Analyse 1, 401.

jedem Abstechen Probe genommen und von den übrigen Zwischenproducten derart, dass man von jedem Karren kleine Mengen nimmt.

Probirmethoden. Die hüttenmännischen Proben selbst werden in nachstehender Weise ausgeführt:

a) Blei. Probe mit Potasche, Mehl, Eisen und Flussmitteln im Thontiegel (S. 182) in der Bleitute im Windofen (S. 68). Enthalten die ausgebrachten Könige Kupfer, Antimon, Zinn u. s. w., so wird das Blei daraus als Sulfat (S. 194) bestimmt oder auch als solches gleich aus dem Erze. Verkaufsweichbleie werden monatlich oder quartaliter nach Hampe's Verfahren (S. 193) analysirt.

b) Kupfer. Für kiesige Erze wendet man seltener die trockene Probe (S. 203), als die schwedische an, für welch letztere man arsenhaltige Erze zuvor mit Potasche und Salpeter schmilzt, die Schmelze auslaugt, den kupferhaltigen Rückstand löst u. s. w. (S. 227). Die Flüssigkeit von der Kupferfällung wird nach Abscheidung des oxydirten Eisens durch Ammoniak auf Zink geprüft. Die elektrolytische Probe (S. 234) kommt für angekauftes Cementkupfer in Anwendung.

c) Silber. 1/4—1 Ctr. à 3.75 g Erz wird je nach dem Silbergehalte ein- oder mehrfach eingewogen (S. 296) und mit der 6—15fachen Bleimenge nebst 10—25 Pfd. (0.375—0.938 g) Borax angesotten (S. 307). Brandsilber u. s. w. wird nach Gay-Lussac's Verfahren (S. 335) mit der Volhard'schen Probe (S. 348) als Vorprobe untersucht.

d) Gold. Von Erzproben beim Abtreiben erhaltene güldische Könige werden quartirt (S. 359), von güldischem Raffinatsilber 1 Ctr. direct in Salpetersäure gelöst und von Legirungen 0.25—0.5 g zur Quartprobe genommen, nachdem man aus Barren Aushiebproben gemacht hat.

e) Kobalt- und Nickelprobe. Erze werden nach Plattner's Methode (S. 365) untersucht; in Speisen bestimmt man die beiden Metalle elektrolytisch (S. 277).

f) Zinkprobe. Abdampfen bleihaltiger Blenden mit Schwefelsäure und Bestimmung des Zinkes nach Schaffner's Methode (S. 470) unter Anwendung von Bleilösung als Indicator. Ein Kupfergehalt wird dabei colorimetrisch bestimmt und in Abzug gebracht. Zur Abscheidung des Arsens setzt man der mit Königswasser erhaltenen Lösung Eisenchlorid zu.

g) Schwefelprobe. Die Substanz wird durch Schmelzen mit Salpeter und Soda im Eisenschälchen aufgeschlossen und die gebildete Schwefelsäure in saurer Lösung durch Chlorbarium titrirt (S. 525).

h) Arsenprobe (S. 512). Darstellung von arsensaurem Silberoxyd und Ansieden desselben.

4. Mansfelder Hütten.

Proben. Das Probenehmen von den Kupferschiefern geschieht durch die Kreuzungsprobe (S. 261), worauf dieselben zur genauen Bestimmung des Kupfergehaltes elektrolytisch (S. 240) untersucht werden, dann aber auf den Rohhütten, um die ankommenden Massen thunlichst

auf den ungefähren Kupfergehalt zu controliren, colorimetrisch (S. 260).

Der Silbergehalt wird in gewöhnlicher Weise durch Ansieden und Abtreiben ermittelt. Die Mansfelder Kupferschiefer enthalten durchschnittlich 2.5—3 Proc. Kupfer und 0.015 Proc. Silber.

5. Waldbürgerliche Hütten in Oberungarn.[1])

Probirmethoden.

Kupferproben. Nach J. L. Kleinschmidt sind neuerdings viel Versuche gemacht, die trockenen Probirmethoden durch nasse zu ersetzen; wo aber viele Proben zur Anlieferung kommen, nimmt der nasse Weg zu viel Zeit in Anspruch, und man kann auch auf trockenem bei richtigem Verfahren hinreichend genaue Resultate erzielen. Hat man nach der schwedischen Probe metallisches Kupfer in Pulverform erhalten, so empfiehlt es sich immer, dasselbe als Korn auszuwägen. Man wickelt das Kupfer in Papier zu einer Kugel, thut in eine Kupfertute schwarzen Fluss, in die Mitte desselben, circa 20 mm vom Boden entfernt, das Skarnitzel, bedeckt den schwarzen Fluss mit einer dünnen Decke von Boraxglas und giebt eine Kochsalzdecke. Bei Kupferoxyd thut man in das Skarnitzel etwas Cyankalium.

Fahlerze. Man röstet die Erze in einem mit Röthel ausgestrichenen Scherben in um so gelinderer Hitze, je reicher die Mehle sind und je mehr Quecksilber sie enthalten. Man setzt sie in die dunkelglühende Muffel ein, nimmt sie heraus, sobald sie zu rauchen anfangen, reibt nach dem Erkalten auf und wiederholt diese Operation bei reinen und quecksilberreichen Erzen 10—12 mal, ehe man sie einer längeren und stärkeren Hitze aussetzt, damit ohne Zusammensintern und jedes Anhängen am Scherben der Schwefel möglichst vollständig ausgetrieben wird, was mit Antimon nicht nöthig ist. Ohne allen Kohlenstaubzusatz beim Rösten giebt man das vorletzte Feuer etwa $^3/_4$—1 St. lang, ohne Dunkelrothgluth zu übersteigen, und reibt dann im Mörser auf. Zeigen sich keine metallisch glänzenden Theilchen mehr, so schreitet man zum letzten Feuer, indem man bei vorgesteckter Kohle und einigen Kohlen im Innern der Muffel die Hitze bis zum Weissglühen steigert und dasselbe so lange, etwa 1 St., unterhält, bis sich der Inhalt vom Rande des Scherbens abgezogen hat, was bei späthigen Geschicken weniger vollständig, als bei quarzigen stattfindet. Durch die starke Hitze sollen schwefelsaure Salze und noch vorhandene Schwefelmetalle durch Einwirkung der Oxyde zerlegt werden; bei zu niedriger Temperatur fallen die Resultate zu gering aus. Dieses Verfahren hat vor der Anwendung von kohlensaurem Ammoniak (S. 33) Vorzüge, welches leichter Erztheilchen aus dem Scherben schleudert, bei schlechter Mischung ungleichmässig wirkt und von empirischen Probirern der Zusatz solcher Reagentien leicht versäumt, aber lieber eine starke Hitze angewandt wird. — Das Röstgut wird mit schwarzem Flusse und etwas Quarz beschickt, welch letzterer eine gutgeflossene, nicht steinige Schlacke ohne eingeschlossene Metallkörner erzeugt. Man thut zu unterst

1) Ueber die Bezahlung von dokimastischen und analytisch-chemischen Untersuchungen auf österreichischen Anstalten und Werken s. Oest. Ztschr. 1861, S. 295 (Wiener Generalprobiramt); 1861, S. 301 (Auszug aus dem Regulative für beeidete Handelschemiker); 1866, S. 88 (Geologische Reichsanstalt in Wien).

in die Tute die Hälfte des Flusses, darauf Erz und Quarz, dann schwarzen Fluss und eine Kochsalzdecke, schmilzt im Windofen ein und macht auf der Stefanshütte mit 2 Muffelöfen täglich 100 Proben, setzt Morgens 6 Uhr ein, beendigt das Rösten gegen 2—3 Uhr, theilt den Inhalt des Scherbens (1 Ctr. = 10 g) auf der Wage in zwei gleiche Theile, giebt jeden in eine besondere Tute, setzt Abends 6 Uhr die Kohlen im Windofen in Brand und schlägt am folgenden Morgen die Proben auf. Ein Windofen fasst 100 Tuten. Das schwerste der auf dem Bruche grauen, speisigen und spröden Körner kommt zum Spleissen, wobei es nahe die Hälfte am Gewicht verliert.

Die sehr flachen Spleissscherben mit Fuss (S. 96) haben bei 30—40 mm Durchmesser eine ebene Oberfläche und einen etwa 3 mm hohen Rand, werden zu 4 in den hinteren Theil der weissglühenden, mit Kohlen ausgelegten Muffel gebracht, nachdem sie in dem Raume unter der Muffel weissglühend gemacht, ohne irgend einen Zusatz die Schwarzkupferkörner aufgesetzt, bei geschlossener Muffelmündung rasch eingeschmolzen und ins Treiben versetzt. Nach etwa 3 Min. rückt man die Scherben sehr wenig weiter zurück in den heisseren Theil des Ofens, nimmt sie nach eingetretenem Blick sofort heraus und stellt sie in Wasser. Bei gut übereinstimmenden Resultaten geht dieses Gaaren sehr leicht; man rechnet in den Probenzetteln auf 5 Pfd. Verlust beim Gaarmachen 1 Pfd. zu dem erhaltenen Kupfer (S. 218). Nickelhaltiges Schwarzkupfer aus Speisen und Abzügen, sowie eisenreiches aus den Extractionsrückständen bedarf bei höherer Temperatur eines Boraxglaseinsatzes (S. 219) auf den Scherben, nach dessen Schmelzung das Korn aufgesetzt wird. Es darf aber das Korn nicht im Borax schwimmen, sondern der Scherben muss nur stark davon glasirt sein, weshalb sich ein gleichzeitiges Aufbringen von Korn und Boraxglas in einem Skarnitzel nicht empfiehlt.

Man giebt auf den waldbürgerlichen Hütten beim Einwägen der Mehle 2 Pfd. Uebergewicht für Verluste beim Probiren, wägt von den 2 Probekörnern das schwerste und bringt im Grossen 3—4 Proc. Kupfer mehr aus, als die Proben incl. der Zurechnung angeben, ein vollkommen zufriedenstellendes Resultat. Die Proben werden von drei Probirern angestellt und das Mittel aus den drei Resultaten genommen, wenn die Differenz nicht mehr als $1^1/_4$ Pfd. beträgt. Stimmen zwei Probirer auf $1^1/_4$ Pfd. überein, der dritte nicht, so wird die Probe wiederholt.

Gelferze (Kupferkiese). Man röstet mit 4—5 Feuern, reibt zwischen jedem auf und giebt zuletzt so starkes Feuer, dass sich bei quarzigen Erzen die Röstpost stark zusammenzieht, was bei armen späthigen weniger der Fall ist. Letztere schmilzt man mit schwarzem Flusse und Quarz, ohne welchen sie eine steinige unreine Schlacke geben, die quarzigen nur mit schwarzem Flusse auf Schwarzkupfer, welches sich von letzteren ohne Kantenrisse meist ausplatten lässt. Die Körner von späthigen Erzen, welche Fahlerze, Nickel, Kobalt, Arsen und Eisen enthalten, werden beim Spleissen auf den weissglühenden Scherben gesetzt und Borax hinzugefügt, wenn sie nicht einschmelzen wollen, dagegen Blei (S. 219), wenn das Korn infolge eines grösseren Gehaltes an Arseneisen spritzt. Solche Körner werden an ihren krystallinischen Flächen und leichtem

Rissigwerden beim Hämmern erkannt und gleich im Skarnitzel mit Blei beschickt. Bei Anwendung von Borax statt Boraxglases werden die Scherben leicht bis zum Erfrieren des Kornes abgekühlt.

Kupferhaltige Schwefelkiese. Der Antimon- und Bleigehalt derselben veranlasst ein ziemlich gutes Ausbringen des Kupfers. Man röstet die Kiese schwach ab, schmilzt sie mit schwarzem Flusse, Boraxglas und Glas auf einen 30—40proc. Lech, welcher mit etwas Quarz gemengt, geröstet und dann in gewöhnlicher Weise probirt wird. Wegen des Bleigehaltes muss man die Körner stets spleissen (S. 612).

Leche. Man erhält von Rohlechen gute Resultate, wenn man sie vollständig abröstet, dabei ein Zusammenbacken vermeidet und sie mit etwas Quarz oder Boraxglas schmilzt. Oberleche sind strengflüssiger, weil sie 14—20 Proc. Eisen enthalten. Bei Anwendung der Titrirprobe mit Cyankalium erhielt man bei Rohlech und Oberlech resp. $1^1/_2$ und $1^1/_4$ Proc. Kupfer mehr, bei Schwarzkupfer $1^1/_2$ Proc. weniger, als nach der trockenen Probe.

Speisen. Wegen eines Schwefelgehaltes werden dieselben geröstet, dann auf Schwarzkupfer verschmolzen und dieses mit Borax gaar gemacht, ohne Zurechnung eines Kupferverlustes. Das Gaarkupferkorn zeigt bei hakigem Bruche noch etwas graue Farbe, stimmt aber ziemlich mit dem wirklichen Kupfergehalte überein. Aus der Speise abgeschiedener kupferhaltiger Antimon-Regulus giebt minder genaue Resultate.

Schwarzkupfer. Bei gelber Farbe und Ausplattbarkeit schmilzt man mit schwarzem Flusse auf Gaarkupfer, sonst muss man spleissen.

Extractionsrückstände. Man laugt dieselben zur Entfernung schwefelsaurer Salze, namentlich Natronsalze, wiederholt mit Wasser aus, trocknet, glüht stark, wie beim gewöhnlichen Rösten, und setzt beim Einschmelzen mit schwarzem Flusse 50 Pfd. Boraxglas zu. Das antimonreiche Schwarzkupfer wird mit Borax gaar gemacht. Eine Kupferzurechnung findet nicht statt.

Spleissabzüge. Man schmilzt mit schwarzem Flusse ein und macht das Schwarzkupfer mit Borax gaar.

Schlacken. Man schmilzt 6 Ctr. mit gleichen Theilen Boraxglas, Glas und etwas Schwefel auf Lech, zerreibt diesen, röstet mit etwas Quarzzusatz und verfährt wie gewöhnlich. Genauere Resultate erfolgen, wenn man die wegen eines Schwefelgehaltes stets zu röstenden Schlacken mit Boraxglas, schwarzem Flusse und 50 Pfd. metallischem Antimon schmilzt und das erfolgende Korn gaar macht. Mit Antimon probirt, gab eine Schlacke im Ctr. 17, auf gewöhnlichem Wege nur 3 Lth. Kupfer.

Silberproben. Dieselben bieten nichts Besonderes dar, man siedet nur mit Blei an und setzt bloss bei den Controlproben Borax zu (S. 307).

Quecksilberproben. Quecksilberhaltige Fahlerze (S. 201) oder auch zuweilen vorkommender Zinnober werden mit etwa der gleichen Menge Eisenfeilspänen beschickt und in Glasretorten gethan, welche, auf kleinen Scherben ruhend, in einem Galeerenofen erhitzt werden. Der Retortenhals mündet ohne künstliche Kühlung in eine

Kupfertute. Da sich das Quecksilber hauptsächlich nur im Retortenhalse verdichtet, so trennt man denselben nach beendigter Destillation durch einen kleinen Schlag vom Bauche, welcher mit dem Rückstande mehr oder weniger zusammengeschmolzen ist, wischt das Quecksilber mit einem Wischer aus Hasenfell heraus und vereinigt dasselbe zu einer Kugel, welche gewogen wird. Der Quecksilbergehalt der Erze beträgt 20—150 Lth.; der Vergleich geschieht, wenn die Differenz nicht über 10 Lth. beträgt.

Schon einmal geröstete Erze erhalten ausser Eisen einen Zuschlag einer gleichen Menge Glätte oder Mennige (S. 499), bei welchem Verhältnisse ein Durchfressen des Glases verhütet wird.

6. Friedrichshütte bei Tarnowitz.

Probirmethoden.

a) Blei- und Silberproben.

Erzprobe. Man thut in einen glühenden schmiedeeisernen Tiegel (S. 103) etwas Potasche und Mehl, darauf 50 g Erz, 20 g Potasche und Mehl (8 : 1), 10 g Borax und als Decke Potasche und Mehl, setzt 2 Tiegel im Windofen (S. 68) auf Käse, füllt den Ofen bis über die Tiegel mit Cokes und schmilzt, wenn der Ofen in Gluth, etwa 15 Min. Beim Ausgiessen des Tiegelinhaltes giesst man die Schlacke in ein besonderes Buckelblechloch aus, dann das Blei in ein anderes, schlägt dasselbe zu einem Würfel, wägt aus (die Proben müssen auf $1^1/_2$ Proc. stimmen), treibt den König ab und wägt das Silberkorn bis auf $^1/_{10}$ mg aus, wobei Differenzen von 1 mg gestattet sind.

Schlackenproben werden täglich genommen und probirt; bei über 1 Proc. Blei gehen die Schlacken ins Schmelzen zurück. Man beschickt 10 g mit Potasche und Mehl und Borax im niedrigen Thontiegel (Bleischerben, S. 98, Fig. 36), erhitzt im Cokesmuffelofen (S. 56) anfangs langsam bis zum Aufhören des Schäumens und steigert dann bei mit Kohlen geschlossener Muffel $^1/_4$ St. die Temperatur. Gute Schlacken halten höchstens $^1/_2$ Proc. Blei.

Kaufglätte. 10 g werden mit Potasche und Mehl und Borax in der Tute im Muffelofen auf Blei verschmolzen und dieses abgetrieben. Das erfolgende Silberkorn darf nicht 1 mg wiegen, sonst wird die Glätte verfrischt und das Frischblei durch Zink entsilbert.

Kaufblei darf beim Abtreiben von 100 g kein mit der Loupe sichtbares Silberkorn geben.

Werkblei vom Schacht- und Flammofen. Abtreiben von 20 g; gestattete Differenz 1 mg. Wird auf nassem Wege in Quantitäten von 200 g auf Unreinigkeiten (etwa 0.005 Proc.) untersucht.

Blei vom Entsilbern durch Zink. Abtreiben von 25 g Blei nach dem ersten Zinkzusatze, von 50 g nach dem zweiten und von 100 g nach dem letzten, wo dann bei guter Entsilberung kein Silberkorn mit der Loupe wahrzunehmen.

Arm- und Reichwerke. Abtreiben von 20 g; bei Reichblei mit circa 2 Proc. Ag aus dem Zinkschaume Abtreiben von 10 g, Auswägen bis auf 1 mg.

b) Zinkprobe mit Schwefelnatrium. Man löst 1 g Substanz in Salpetersäure, dampft mit Schwefelsäure ein, nimmt mit Alkohol auf, fällt Eisen durch essigsaures Natron (S. 279) und titrirt die ammoniakalische Zinklösung (5 ccm) mit Schwefelnatrium, indem man mittelst Tupfproben auf Filtrirpapier auf das Reactionsende mit alkalischer Bleilösung prüft (S. 470). Normallösung enthält 1 g Zink in $^1/_2$ l; gestattete Differenz $^1/_2$ Proc.

C. Ergänzungen.

1. Volumetrische Bleiproben (S. 194, 198).

Bleiproben.

a) Modification der maassanalytischen Chromatprobe für Bleizinnlegirungen.[1])

Man erwärmt 2 g Legirung mit 35—40 ccm Salpetersäure von 22° B. einige Minuten, fügt wieder etwas Salpetersäure hinzu, erwärmt von neuem, lässt nach Aufhören der rothen Dämpfe erkalten, füllt auf 100 ccm auf, neutralisirt 50 ccm der geklärten Lösung mit Ammoniak oder Natronlauge bis zur Entstehung eines schwachen Niederschlages, löst denselben durch wenige Tropfen Essigsäure (weniger zweckmässig in Salpetersäure) und titrirt die kochende Bleilösung mit nur kleinen Unterbrechungen und unter stetem Umschütteln entweder mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali mit 7.00 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter oder mit einer solchen von einfachchromsaurem Kali, K_2O, CrO_3, mit 9.404 g K_2CrO_4 im Liter. Das Reactionsende ist vorhanden, wenn auf einem Porzellanscherben ein Tröpfchen der Probeflüssigkeit mit Quecksilbernitrat eine rothe Trübung von Quecksilberchromat zeigt.

Das Kalisalz stellt man auf eine Lösung von Bleinitrat, welche 16.01 g in 1 l enthält und von der 1 ccm 1 cg Blei entspricht. Es erfolgten aus einer Zinnbleilegirung durch Titration in salpetersaurer Lösung 25.7, in essigsaurer 26.33 und durch Gewichtsanalyse 26.2 Proc. Blei.

b) Hasswell's Permanganatprobe.[2]) Dieselbe beruht darauf, dass Blei aus salpetersaurer Lösung bei Zusatz von Zinkoxyd durch Chamäleon, welches sich dabei entfärbt, gefällt wird [$5Pb(NO_3)_2 + 5ZnO + K_2Mn_2O_8 = 5PbO_2, 2MnO, ZnO + Zn(NO_3)_2 + 2KNO_3$]. Das Reactionsende wird daran erkannt, dass sich das Chamäleon nicht mehr entfärbt.

2. Angabe des Gehaltes an edlen Metallen in England und Nordamerika (S. 130, 317).

Englische Gewichtsangaben.

In England und Australien wird nach Percy das Gewicht des Silberkornes derart ausgedrückt, dass dadurch der Silbergehalt der Probe Erz sogleich bezeichnet ist, und zwar giebt man die Silbermenge in Ounces, Pennyweights und Grains Troy (S. 130) an, bezogen auf die Tonne Erz von 2240 Pounds Avoir du poids (S. 130). 1 Proc. Silber

1) Rep. Pharm. 37, 363 (Schmidt). Chemik.-Ztg. 1881, S. 667 (Krause). 2) Dingl. 241, 393.

entspricht 326.7 Unzen Silber in der Tonne Erz, 1 Unze = 0.00306 Proc. Ein Pfund (pound) Avoir du poids = 16 Unzen = 453.68 g; 1 Unze (ounce) = 28.355 g = 360 Grains, also 1 Gr. = 0.0787 g und 1 g nahezu 12.7 Gr. — Das Probirpfund für Gold und Silber variirt je nach der Praxis der Einzelnen zwischen 5 und 16 Grains und ist decimal getheilt; häufig bezieht man indess auch die für den Handel bestimmten Goldproben auf das alte System des Carats (1 Probirpfund = 24 Carats = 96 Caratgrains = 768 Eighths = 5670 Excessgrains oder decimal 1000.0), für Silberproben auf Unzen (1 Probirpfund = 12 Ounces = 240 Pennyweights = 5760 Excessgrains oder 1000.0 Decimal). — Den Gold- und Silbergehalt von Barren und Güssen bezieht man auf die gesetzlichen Normalgehalte für Münzen und Silberwaaren (coin-and-plate Standards). Goldmünzen enthalten in 24 Thln. 22 Thle. Gold = 91.666 Proc. Diese Theile, Karate genannt, haben 4 Grains, deren jedes noch in Achtel getheilt wird. Der Standard für Silbermünzen und Silberwaaren besteht aus 11 Ounces und 2 Pennyweights Silber in 1 Pfd. = 12 Ounces Troy (373.25 g).

In Nordamerika wird der Metallgehalt der Erze durch ihren Werth in Dollars Gold pro Tonne (1000 kg) ausgedrückt, wobei man 1 Unze Gold = 20.67 und 1 Unze Silber = 1.2929 Dollar rechnet.

Zinkprobe.

3. Schneider's Zinksulfürprobe[1]) (S. 466).

Angestellten Versuchen zufolge wird Zink aus sauren stark verdünnten Lösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, nachdem nöthigenfalls aus solchen concentrirten Lösungen Blei, Kupfer u. s. w. durch dieses Gas ausgeschieden sind. Da es auch keiner Entfernung des Eisens, wie bei der gewöhnlichen Probe, vor der Zinkfällung bedarf und das Schwefelzink in einer leicht auszuwaschenden Form erfolgt, so lässt sich auf dieses Verhalten die nachstehende sehr einfache, in 3—4 St. ausführbare Zinkprobe von hinreichender Genauigkeit gründen:

1 g Erz wird in einem langhalsigen Kölbchen mit 10 ccm Schwefelsäure und, je nachdem Galmei oder Blende vorliegt, mit 1 oder 2 ccm concentrirter Salpetersäure bis zum Entweichen von weissen Schwefelsäuredämpfen benutzt. In Salpeter-Schwefelsäure schwer lösliche Erze, z. B. manche geröstete eisenoxydreiche Erze, löst man in Salzsäure und dampft mit Schwefelsäure ab. Nach dem Erkalten des Kolbeninhaltes verdünnt man bei geneigtem Kolben vorsichtig mit 70 ccm Wasser, leitet ohne vorherige Filtration Schwefelwasserstoff, etwa 15 Min. lang, ein, erhitzt zur Austreibung des Gases zum Kochen, filtrirt, wäscht die Schwefelmetalle von Pb, Cu etc. mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, neutralisirt das etwa 200 ccm betragende Filtrat kochend heiss mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung, löst den Niederschlag mit einigen Tropfen Schwefelsäure auf, verdünnt mit 600—700 ccm kaltem Wasser, fällt durch Schwefelwasserstoff das Zink aus, filtrirt, wäscht aus, trocknet, verascht das Filter, mengt Schwefelzink, Asche und Schwefel in einem Porzellantiegel und erhitzt ohne Anwendung von Wasserstoffgas bei aufgelegtem Platindeckel über der Gasflamme, bis die am Deckelrande her-

1) Oest. Ztschr. 1881, Nr. 40.

vortretende blaue Flamme verschwindet. Nach Wegnahme des Deckels vom erkalteten Tiegel, welch ersterer bei gelungener Operation vom zurückgehaltenen Schwefel blau angelaufen erscheint, wägt man. Waren dem Schwefelzink Papierfasern vom Filter beigemengt, so wird dasselbe vor der Behandlung mit Schwefel geröstet. Bei Versuchen erhielt man auf gewöhnlichem analytischem Wege 44.40, 37.88, 34.92, 44.58 und 47.56 Proc. Zn, nach obigem Verfahren resp. 44.71, 38.08, 35.01, 44.77 und 47.59 Proc.

4. Kuhara's volumetrische Wismuthprobe[1]) (S. 494).

Wismuthprobe.

Die salpetersaure Lösung wird nach Salkowski's Methode[2]) mit einem geringen Ueberschusse einer Lösung von bekanntem Gehalte an arsensaurem Natron versetzt, das arsensaure Wismuthoxyd abfiltrirt, Essigsäure im Ueberschusse hinzugefügt, das zuviel zugesetzte arsensaure Natron nach Bödeker's Verfahren[3]) durch Messen mit einer titrirten Lösung von salpetersaurem oder essigsaurem Uranoxyd bestimmt und aus der Menge des zur Wismuthausfällung verbrauchten arsensauren Natrons der Wismuthgehalt gefunden.

5. Särnström's volumetrische Manganprobe mit Chamäleon.[4])

Manganprobe.

Diese Probe ist einfacher, als die bereits von Anderen angegebene Chamäleonprobe (S. 550), indem sie keine vorherige Abscheidung des Eisens vor dem Titriren des Mangans erfordert. Dieselbe beruht darauf, das Manganoxydul in einer Lösung von kohlensaurem Manganoxydul-Natron durch Chamäleonzusatz in Superoxyd zu verwandeln, was geschehen ist, wenn die Flüssigkeit röthlich gefärbt bleibt ($3 MnCO_3 + 2 KMnO_4 + H_2O = 2 KHCO_3 + 5 MnO_2 + CO_2$). Der hierbei entstehende Eisenniederschlag ist, wenn nur Eisenoxyd vorhanden war, nicht nur nicht schädlich, sondern trägt noch zum schnelleren Absetzen des Manganniederschlages bei. Während des Titrirens ist die Flüssigkeit gut umzurühren und die Färbung der Lösung zwischen jedem Chamäleonzusatze nach Absetzen des Niederschlages zu beobachten. Bei grösserem Mangangehalte erhitzt man die Lösung zuletzt auf etwa 50° C. behufs Beschleunigung der Entfärbung. Zur Bestimmung des Chamäleontiters kann man denjenigen für Eisenproben benutzen, z. B. 1 ccm Chamäleonlösung = 0.01 g Eisen, erstere dadurch zu erhalten, dass man 5.75 g Permanganat in 1000 ccm Wasser löst und nun den Titer mit Eisen, Eisensalz oder Oxalsäure bestimmt (S. 427). Ein Tropfen einer solchen Lösung, der ungefähr $^1/_{20}$ ccm oder 0.0001 g Mangan entspricht, genügt, um 200 ccm Wasser merklich roth zu färben. Da 10 Aeq. Eisen beim Eisentitriren erforderlich ($10 FeO + 2 KMnO_4 = 5 Fe_2O_3 + K_2O + 2 MnO$), nach obiger Formel für die Manganreaction nur 3 Aeq. Mangan nöthig sind für eine gleiche Menge Chamäleon, so erhält man den Mangantiter durch Multiplication des Eisentiters mit $3 \times 55 : 10 \times 56 = 0.295$. Entspricht z. B. 1 ccm Chamäleon-

1) Fresen. Ztschr. 20, 559. 2) Ebend. 8, 205. 3) Ebend. 16, 16. Ann. d. Chem. u. Pharm. 117, 195. 4) Jern Contorets Annaler 1881, Hft. 7. B. u. h. Ztg. 1881, S. 425.

lösung 0.01 g Eisen, so ist der Titer für Mangan 0.01 × 0.295 = 0.00295 g pro ccm. Man kann indess auch den Titer der Chamäleonlösung direct bestimmen mittelst eines Spiegeleisens oder Ferromangans von gekanntem Mangangehalte.

Die Grösse der Einwage von Substanz richtet sich nach der beabsichtigten Genauigkeit. Soll diese bis zu 0.1 Proc. des Mangangehaltes gehen, so wägt man nur 0.1 g ab, dagegen von gewöhnlichem Roheisen, Schmiedeeisen, Stahl, Eisenerzen, Schlacken u. s. w. 0.5—1 g, je nach dem vermutheten Mangangehalte und der angestrebten Genauigkeit.

Von Eisen z. B. erhitzt man 1 g, durch ein Metallsieb von 0.5 mm Maschenweite geschlagen, in einem Becherglase von 125 mm Höhe und 60 mm Weite mit 20 ccm Salzsäure von 1.12 spec. Gew. bei aufgedecktem Uhrglase ½ St., fügt, nachdem etwa die halbe Salzsäure verkocht ist, wenigstens 5 ccm Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. zur höheren Oxydation des Eisens und Zerstörung organischer Substanzen zu, dampft fast bis zur Trockne ein, fügt wieder 5 ccm Salzsäure nach, kocht die Salpetersäure vollständig weg (bis zum Aufhören rothgelber Dämpfe) und prüft ein Tröpfchen mit Eisenkaliumcyanidlösung, ob alles Eisen als Oxyd vorhanden ist (es muss sich damit eine gelbe Farbe zeigen, kein blauer oder grüner Schein). Nach dem Abdampfen zur Trockne erhitzt man die Masse mit Salzsäure, um während des Eintrocknens etwa gebildetes Manganchlorid zu Chlorür zu reduciren, verdünnt gewöhnlich, ohne Graphit und Kieselsäure abzufiltriren, mit Wasser auf 100 ccm, fügt in kleinen Mengen so viel einer gesättigten Lösung von reinem Natriumbicarbonat (13 Thle. Wasser lösen 1 Thl. Salz) hinzu, dass alles Eisen gefällt wird, und verdünnt auf 200 ccm. Bei zu viel Natronsalzzusatz wird eine reine Manganchlorürlösung milchicht, klärt sich aber bei weiterem Wasserzusatze. Man theilt, namentlich bei grösserem Mangangehalte, die Flüssigkeit in mehrere Theile und bestimmt in einem derselben den ungefähren Mangangehalt mit ganzen ccm Chamäleonlösung, dann verläuft bei den anderen Proben das Titriren schneller. Soll in derselben Probe die Kieselsäure bestimmt werden, so löst man in Schwefelsäure, fügt Salpetersäure hinzu, kocht fast zur Trockne ein, dann kocht man noch mit wenig Salzsäure, worauf das Lösen schnell erfolgt, aber das Titriren länger dauert, als bei bloss salzsaurer Lösung, wegen voluminöseren Eisenniederschlages.

Ist das Mangan durch Salzsäure nicht ausziehbar, z. B. an Kieselsäure in Schlacken gebundenes, so schliesst man die Substanz durch Schmelzen mit Soda auf, behandelt die Schmelze mit Salzsäure und dampft unter Zusatz von etwas Salpetersäure so weit ein, bis das Eisen in Chlorid und das Mangan in Chlorür übergegangen ist.

6. Eschka's Quecksilberprobe (S. 498).

Oxydationsmittel.

Hausamann[1]) empfiehlt zur Verbrennung organischer Substanzen statt Mennige ein wirksameres Gemenge von chromsaurem Bleioxyd mit $^1/_{10}$ nach dem Schmelzen gepulverten sauren chromsauren Kalis.

1) Oest. Ztschr. 1881, S. 561.

Register.

A.

D.

E.

F.

I.

K.

Berichtigungen.

S. 159, Z. 19 v. o. l.: § 229, S. 518 statt: § 222.
„ 170, „ 13 v. o. l.: § 221, S. 513 statt: § 215, 3.
„ 200, „ 24 v. o. l.: § 240, S. 543 statt: § 233.
„ 241, „ 24 v. o. l.: § 188, S. 477 statt: § 189.
„ 267, „ 10 v. u. l.: § 229, S. 518 statt: § 222.

Verlag von Arthur Felix in Leipzig.

Haupt, Th., Bausteine zur Philosophie der Geschichte des Bergbaues. 3 Lieferungen. gr. 8. 1865—67. 5 ℳ

Heberle, E., Das neue Aufbereitungswerk in Falun mit selbstthätigen mechanischen Vorrichtungen und vollständiger Continuität des Betriebes. Mit 2 lithogr. Tafeln. gr. 4. 1873. 3 ℳ

Junge, A., Tafel der wirklichen Länge der Sinus und Cosinus für den Radius 1 000 000 und für alle Winkel des ersten Quadranten von 10 zu 10 Secunden für Markscheider, Geometer etc., insbesondere für Diejenigen, welche bei trigonometr. Berechnungen die Thomas'sche Rechenmaschine benutzen. Hoch 4. 1864. 3 ℳ

Kerl, Bruno, Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbststudium. In 4 Bänden. Zweite, umgearbeitete und vervollständigte Auflage. 1.—4. Band. gr. 8. 1861—65. 61 ℳ

I. Band. Allgemeine metallurgische Hüttenkunde. Mit 13 lithogr. Tafeln u. 1 graphischen Windtabelle. 1861. 18 ℳ

II. Band. Blei, Kupfer, Zink, Cadmium, Zinn, Quecksilber, Wismuth. Mit 8 lithogr. Tafeln. 1863. 15 ℳ

III. Band. Eisen und Stahl. Mit 8 lithogr. Tafeln. 1864. 16 ℳ

IV. Band. Silber, Gold, Platin, Nickel, Antimon, Arsen, Schwefel. — Nachträge, Sach- und Ortsregister zu Band I—IV. Mit 5 lithogr. Tafeln. 1865. 12 ℳ

— Theoretisch-praktisches Handbuch der Eisenhüttenkunde. Mit 8 lithogr. Tafeln. (Separat-Ausgabe aus dem Handbuche.) 1864. 16 ℳ

— Grundriss der allgem. Hüttenkunde. 2. Auflage. Mit 322 Holzschn. gr. 8. 1879. 15 ℳ

— Grundriss der Metallhüttenkunde. 2. Auflage. 2 Abtheilungen. Mit 299 Holzschnitten. gr. 8. 1880—81. 22 ℳ

— Grundriss der Eisenhüttenkunde. Mit 222 Holzschn. gr. 8. 1875. 13 ℳ

— Grundriss der Eisenprobirkunst. Mit 36 Holzschn. gr. 8. 1875. 2 ℳ

— Probirbuch. Mit 69 Holzschnitten. gr. 8. 1880. 5 ℳ

— Repertorium der technischen Literatur. Neue Folge, die Jahre 1854 bis einschliesslich 1878 umfassend. Herausgegeben im Auftrage des Königlich Preussischen Ministeriums für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten. 9 Bände. Lex.-8. 101 ℳ

Kerpely, A. K. Ritter von, Bericht über die Fortschritte der Eisenhüttentechnik. Nebst einem Anhange enthaltend die Fortschritte der anderen metallurgischen Gewerbe. I.—XV. Jahrgang, enthaltend die Jahre 1864 bis 1878. Mit 103 lithogr. Tafeln. gr. 8. 221 ℳ

Der XVI. und XVII. Jahrgang befinden sich unter der Presse.

— Die Anlage und Einrichtung der Eisenhütten. Ausführliches praktisches Handbuch für Hüttentechniker, Hüttenbesitzer und Ingenieure, sowie für Studirende der Bergwissenschaften. 1.—5. Lieferung. Mit Holzschnitten im Text und einem Atlas von 65 lithogr. Tafeln. 1873—81. 77 ℳ

Die 6. Lieferung ist unter der Presse.

— Ueber Eisenbahnschienen. (Versuche und Studien.) Mit zahlreichen Holzschn. und 18 lithogr. und Naturdruck-Tafeln. gr. 4. 1878. 15 ℳ

— Eisen und Stahl auf der Weltausstellung in Paris. Mit zahlreichen Holzschn. und 11 lithogr. Tafeln. gr. 4. 1879. 16 ℳ

Kressner, P. M., Systematischer Abriss der Bergrechte in Deutschland mit vorzüglicher Rücksicht auf das Königreich Sachsen. Nebst einem Anhang über d. wichtigsten ausserdeutsch. Berggesetzgebungen. gr. 8. 1858. 7 ℳ

Ledebur, A., Das Roheisen. Zweite, vollständig umgearbeitete Auflage mit zahlreichen Holzschn. gr. 8. 1879. 4 ℳ

Plattner, C. Fr., Vorlesungen über allgemeine Hüttenkunde. Nach dem hinterlassenen Manuscripte herausgegeben und vervollständigt von Prof. Theodor Richter. 2 Bände. Mit 150 in den Text gedruckten Holzschnitten. gr. 8. 1860—1863. 13 ℳ

— Die metallurgischen Röstprocesse theoretisch betrachtet. Mit 45 in den Text eingedruckten Holzschn. gr. 8. 1856. 8 ℳ

Verlag von Arthur Felix in Leipzig.

Rammelsberg, C. F., Lehrbuch der Krystallkunde oder Anfangsgründe der Krystallographie, Krystallophysik und Krystallochemie. Mit 250 Holzschnitten im Text und 3 lithogr. Tafeln. gr. 8. 1852. 8 ℳ

— Handbuch der krystallographischen Chemie. Mit 401 Holzschnitten. gr. 8. 1855. 12 ℳ

— Die neuesten Forschungen in der krystallographischen Chemie zugleich als Supplement zu dem Handbuch der krystallographischen Chemie. Mit 207 Holzschnitten. gr. 8. 1857. 8 ℳ

Reiche, H. von, Die Gesetze des Turbinenbaues. Mit 24 in den Text gedruckten Holzschnitten. 8. 1877. 10 ℳ

Reiser, Fr., Das Härten des Stahles in Theorie und Praxis. gr. 8. 1881. 3 ℳ 60 ₰.

Röhrig, E., Wörterbuch in englischer und deutscher Sprache für Berg- und Hüttentechnik und deren Hilfswissenschaften. 2 Theile. kl. 8. 1881. br. 14 ℳ 40 ₰, geb. 16 ℳ 40 ₰.

Schott, Ed., Kurzer Bericht über die bei der Wiener Weltausstellung 1873 zur Anschauung gebrachten Eisen-Hütten-Producte, Eisen- und Stahlarbeiten vom hüttenmännischen und gewerblichen Standpunkte aus, und besonders unter Berücksichtigung der deutschen Zustände. gr. 8. 1873. 1 ℳ

Söchting, E., Die Einschlüsse von Mineralien in krystallisirten Mineralien, nebst Betrachtungen über die Entstehung von Mineralien und Gebirgsarten. gr. 8. 1860. 5 ℳ

Styffe, K., Bericht über die neuesten Fortschritte im Eisenhüttenwesen, gesammelt auf d. allgemeinen Industrie-Ausstellung zu Paris im Jahre 1867. Aus Jern-Kontorets Annaler für 1867 übersetzt von P. v. Tunner. Mit 4 lithogr. Tafeln. gr. 8. 1868. 4 ℳ

Thalén, Robert, Untersuchung von Eisenerzfeldern durch magnetische Messungen. Aus Jern-Kontorets Annaler 1879 bearbeitet von B. Turley. Mit 1 lithogr. Tafel. gr. 8. 1879. 3 ℳ 60 ₰.

Tunner, P. von, Das Eisenhüttenwesen in Schweden. Beleuchtet nach einer Bereisung der vorzüglichsten Eisenwerke daselbst im Jahre 1857. Mit in den Text eingedr. Holzschn. u. 6 lith. Tafeln. gr. 8. 1858. 3 ℳ 60 ₰.

— Russlands Montan-Industrie, insbesondere dessen Eisenwesen. Beleuchtet nach der Industrie-Ausstellung zu St. Petersburg und einer Bereisung der vorzüglichsten Hüttenwerke des Urals im Jahre 1870. Mit 5 lithogr. Tafeln. gr. 8. 1871. 10 ℳ

— Die Stabeisen- und Stahlbereitung in Frischherden oder der wohlunterrichtete Hammermeister. Eine gemeinfassliche Darstellung aller vorzüglicheren europäischen Herdfrischereien. 2 Bände. Mit in den Text eingedruckten Holzschn. und 6 lithogr. Tafeln. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. gr. 8. 1858. 13 ℳ

— Ueber die Walzenkaliberirung für die Eisenfabrikation. Mit eingedruckten Holzschn. und 10 lithogr. Tafeln. gr. 8. 1867. 8 ℳ

Ullrich, Jos., Anwendung der Tangenten und Sehnen bei der Anfertigung von Grubenplänen nebst Tangenten- und Sehnen-Tabelle für R = 100. Mit 1 lithogr. Tafel. gr. 8. 1879. cart. 1 ℳ 60 ₰.

Weisbach, Albin, Tabellen zur Bestimmung der Mineralien nach äusseren Kennzeichen. Zweite Auflage. 8. 1878. 2 ℳ

Winkler, K. A., Die europäische Amalgamation der Silbererze und silberhaltigen Hüttenproducte. Zweite Auflage. Mit 1 lithogr. Tafel und 1 Holzschn. gr. 8. 1848. 4 ℳ

Zerrenner, Carl, Die Braunstein- oder Manganerzbergbaue in Deutschland, Frankreich und Spanien. Ein monographischer Versuch für Geologen, Bergleute, Glashüttenbesitzer, Leiter von Chemikalien-Fabriken u. s. w. Mit 2 lithogr. Tafeln. gr. 8. 1861. 4 ℳ

Zincken, C. F., Die Fortschritte der Geologie der Tertiärkohle, Kreidekohle, Jurakohle und Triaskohle oder Ergänzungen zu der Physiographie der Braunkohle. gr. 8. 1878. 6 ℳ

— Die Braunkohle. Ein populärer Vortrag. gr. 8. 1878. 1 ℳ

Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

O

m

h

g

k

340

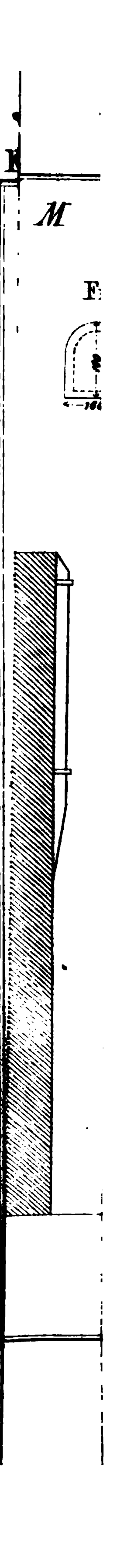
250

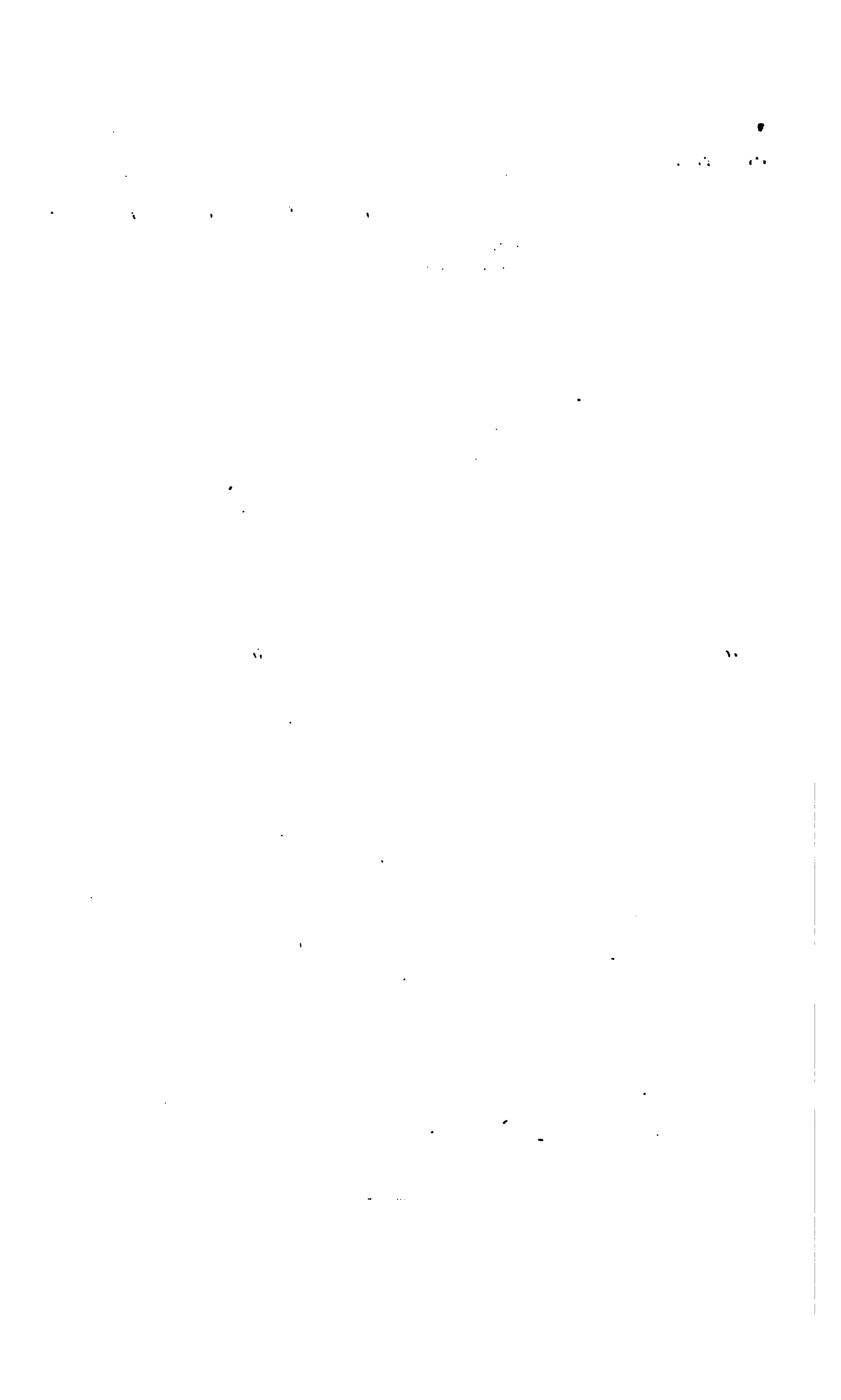
675

850

540

160





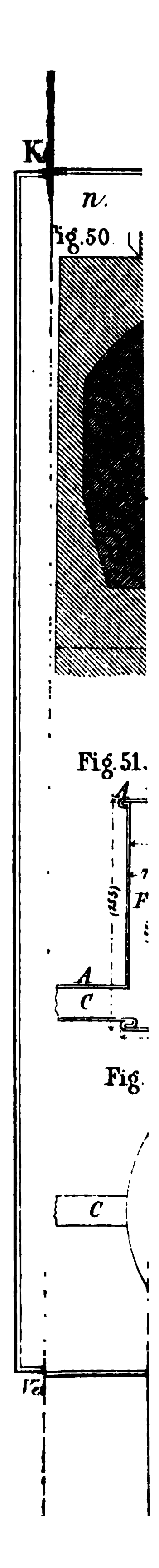
Ke

n.

k

g

Ver


K
n.
Fig.50
Fig.51.
A
F
A
C
Fig.
C

r

e r g a

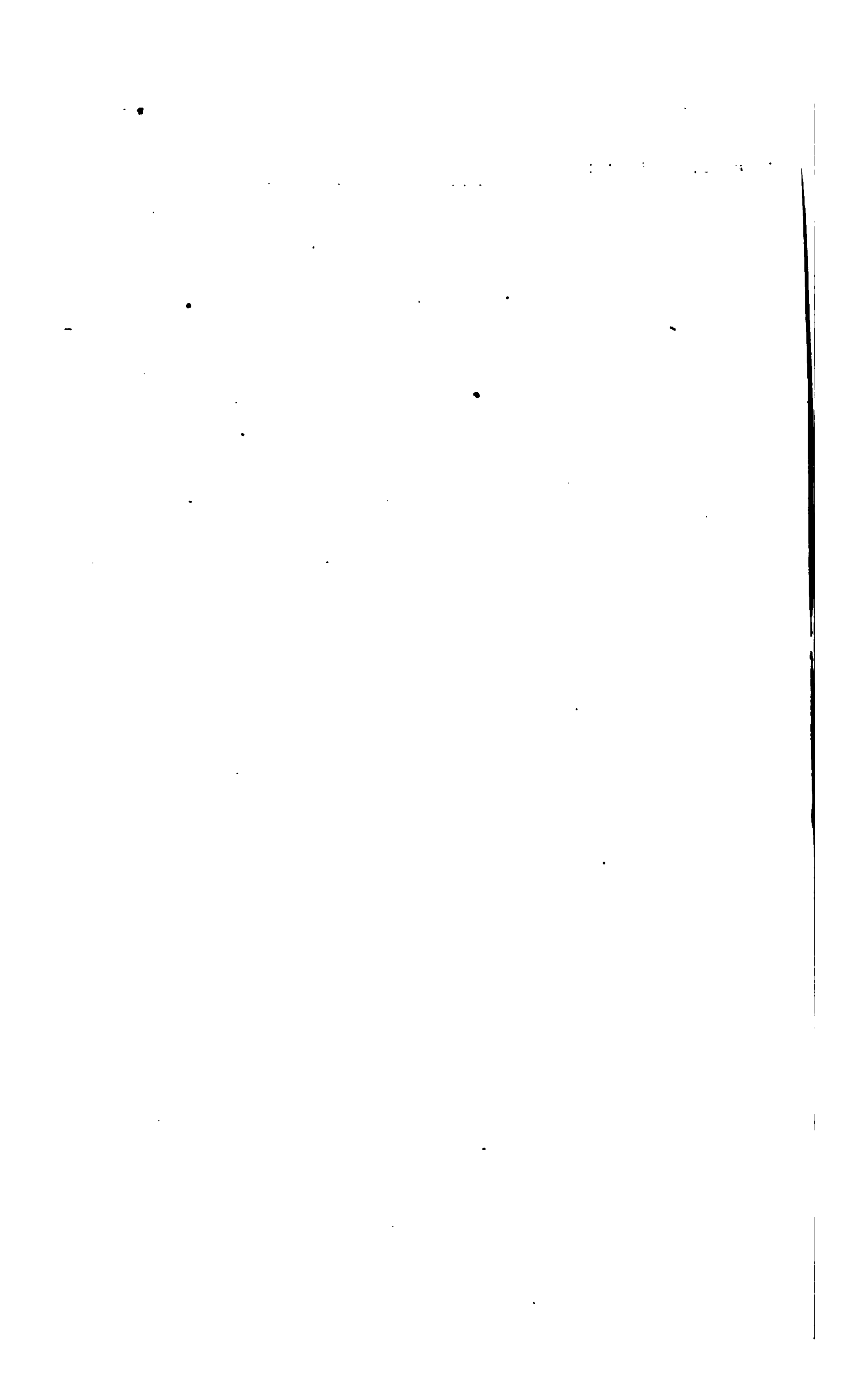
Windofen

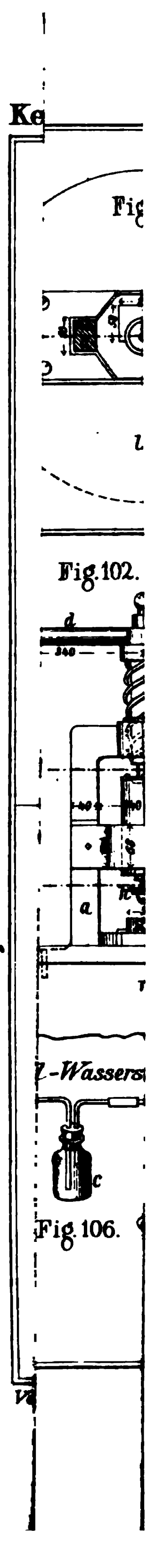
100

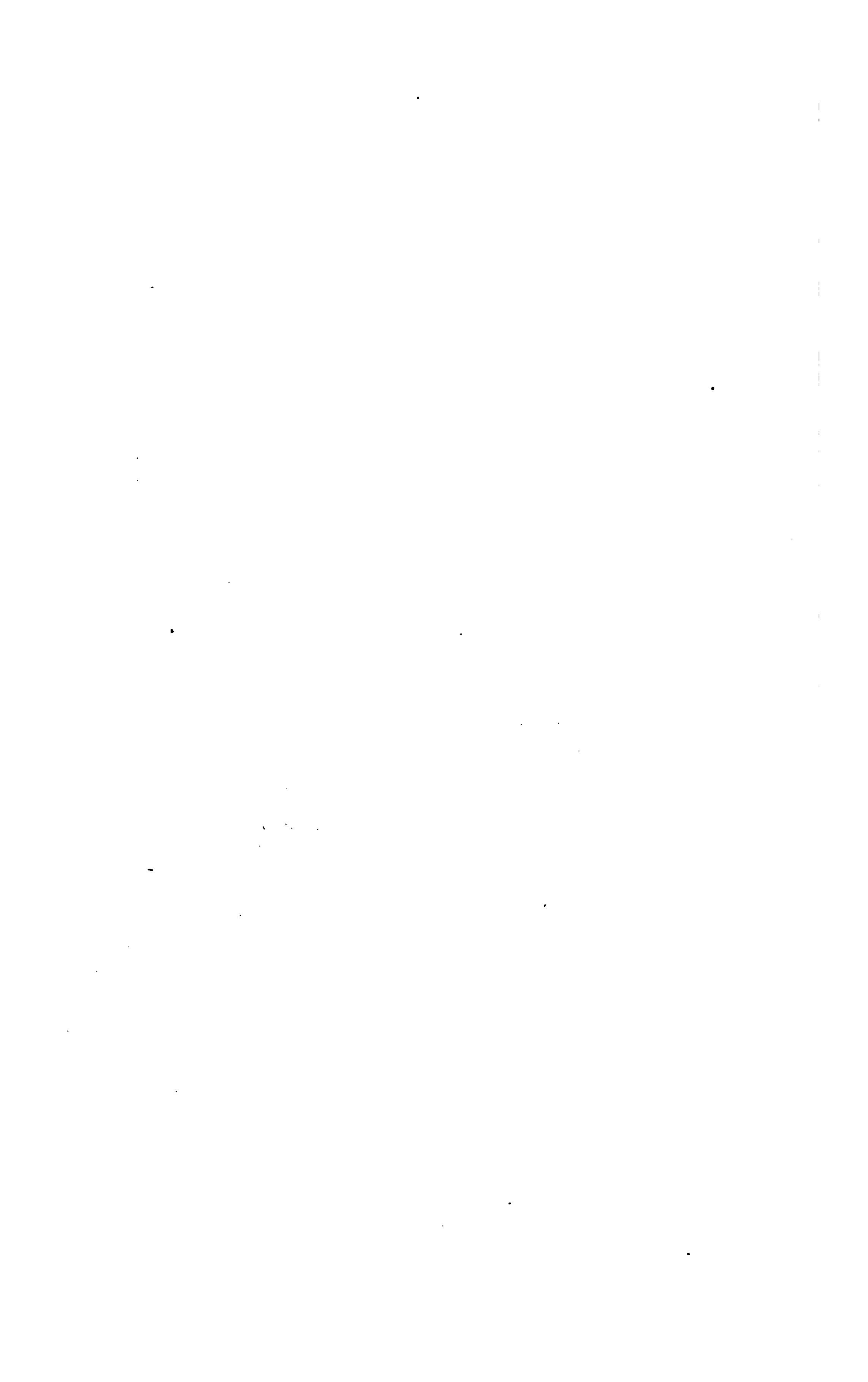
100

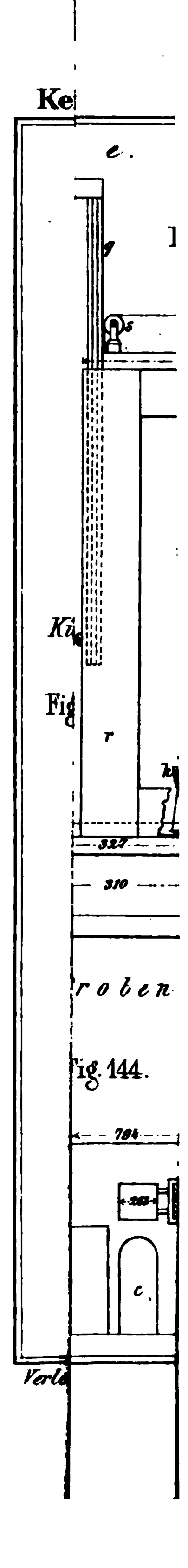
Gas muffelofen

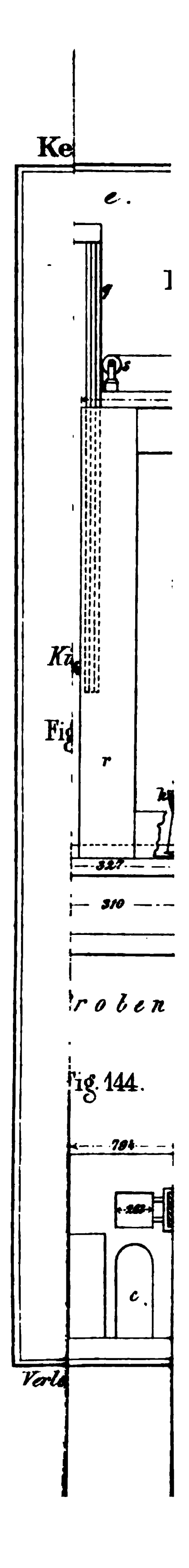
Sefström ofen




Ke
Fig.102.
d
a
-Wassers
c
Fig.106.







Ke
e.
r
327
310
roben
Fig. 144.
794
c.
Verl

